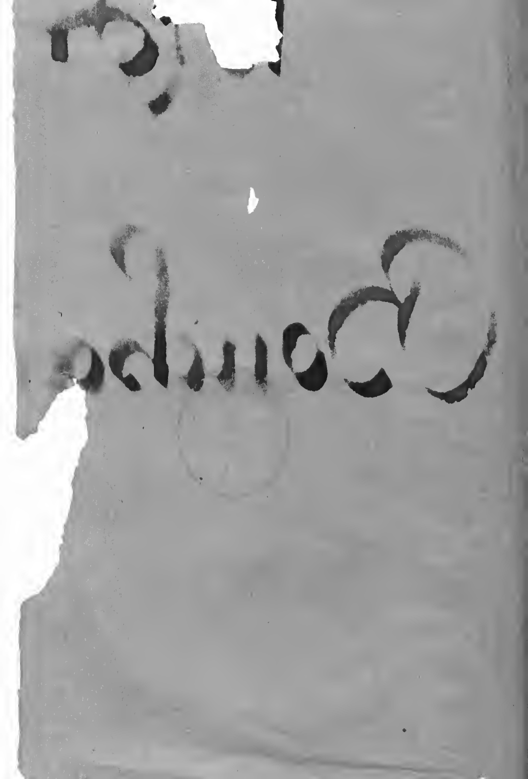
RIEURE DE

Bouchar



ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

CONCOURS D'AGRÉGATION

(SECTION DES SCIENCES PHYSIQUES)

DU CARBONE

ET DE SES COMPOSÉS BINAIRES

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE

PAR

G. BOUCHARDAT

DOCTEUR ÈS SCIENCES

AGRÉGÉ DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

PARIS

IMPRIMERIE DE E. MARTINET

RUE MIGNON, 2

1874

MEMBRES DU JURY DU CONCOURS.

Juges :

MM. Balard, *Président*,
Berthelot,
Bouis,
Chevallier,
Gavarret,
A. Milne Edwards,
Planchon.

Juges suppléants :

MM. Baudrimont,
E. Caventou,
Lutz,
Regnauld.

CANDIDATS :

MM. G. Bouchardat,
J. Chatin,
Petit.

DU CARBONE

ET DE SES COMPOSÉS BINAIRES

INTRODUCTION



Le carbone est un des corps les plus disséminés sur la terre et en même temps l'un des plus abondants; il entre dans la composition de presque toutes les roches appartenant aux terrains de sédiment; il se rencontre aussi dans la nature, soit isolé et pur (carbone, graphite), ou bien combiné avec de petites quantités d'hydrogène et d'oxygène, et constituant alors les divers combustibles minéraux; enfin il est un des éléments indispensables de tout être organisé et vivant.

Tous ces caractères devaient fixer l'attention des savants, particulièrement celle des chimistes. A l'heure présente, le carbone est l'élément principal d'une multitude de corps composés, déjà connus et étudiés, et dont le nombre dépasse celui des composés fournis par tous les autres éléments simples. Le nombre des combinaisons binaires du carbone est lui-même très-considérable et s'accroît chaque jour; l'étude individuelle de tous ces composés dépasserait de beaucoup le cadre de cet exposé.

Aussi nous nous bornerons à exposer les considérations générales qui ont permis de grouper ces différents composés

en classes jouissant de propriétés semblables, et les méthodes au moyen desquelles on est parvenu à passer de l'un à l'autre de ces composés, à les créer de toutes pièces au moyen des éléments.

Voici l'ordre d'après lequel j'aborderai l'étude du carbone et de ses composés binaires.

Dans un premier chapitre, j'étudierai les caractères physiques et les propriétés générales du carbone, sous les divers états où nous le rencontrons dans la nature, ou tel que nous l'obtenons artificiellement.

Dans un second chapitre, je décrirai les composés que le carbone forme avec l'oxygène, le soufre et l'azote, ainsi que la détermination de l'équivalent du carbone.

Enfin, dans le troisième et dernier chapitre, je passerai en revue les composés que le carbone forme avec l'hydrogène et le chlore, en n'indiquant toutefois que leurs caractères généraux et les hypothèses les plus récentes émises sur la constitution de ces composés, sans aborder en aucune façon l'histoire individuelle de ces composés.

CHAPITRE PREMIER

DU CARBONE ET DE SES DIVERS ÉTATS PHYSIQUES

I. — Généralités sur le carbone.

Le carbone se présente à nous sous des aspects très-différents et nullement comparables. Dans la nature, on le trouve à l'état cristallisé sous deux formes : diamant et graphite, le premier cristallisant dans le système cubique, le second cristallisant dans le système hexagonal; et à l'état amorphe, plombagine, combustibles minéraux. Le carbone que l'on reproduit artificiellement se présente sous l'aspect cristallin dans de certaines conditions : tel est le carbone qui se sépare à la surface de la fonte en fusion; les autres variétés de carbone, charbon de bois, coke, noir de fumée, etc., sont amorphes.

Toutes ces variétés de carbone se différencient plus ou moins les unes des autres par leur aspect, leur densité, leurs propriétés physiques et la facilité avec laquelle ils agissent sur les réactifs. Ces différences sont quelquefois peu sensibles quand on examine principalement les espèces amorphes, et il serait très-difficile de les caractériser par le simple aspect de la matière et par l'étude des propriétés physiques, à l'exception toutefois du diamant et du graphite cristallisé. Les propriétés chimiques fournissent des indications plus précieuses et très-précises.

M. Brodie (1), cherchant à purifier les graphites naturels,

(1) Brodie, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. XLV, p. 351. — *Ibid.*, 3e série, t. LIX, p. 466.

a traité ces corps soit par un mélange de chlorate de potasse et d'acide sulfurique, en présence ou non de sel marin, soit par un mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique monohydraté. Ce savant a reconnu que le graphite, dans ces conditions, s'oxydait en fournissant un composé insoluble, toujours amorphe, quoique présentant l'aspect cristallin, l'oxyde graphitique,

$$C^{22}H^{4}O^{10}.$$

Cette propriété permet de distinguer en trois groupes différents les variétés de carbone (1). En effet, dans les mêmes conditions, le diamant blanc ou noir n'éprouve aucune modification, tandis que les diverses variétés de carbone autres que le graphite et la plombagine se dissolvent entièrement dans le réactif. On peut ainsi caractériser la présence de deux ou même des trois grandes variétés de carbone dans un mélange donné.

Le carbone est, dans tous les cas, un corps solide, inodore, insipide, infusible et fixe aux plus hautes températures qu'on puisse atteindre dans les fourneaux; cependant le charbon, soumis à l'action d'une pile très-énergique, peut être fondu ou au moins éprouve un commencement de fusion, et les morceaux isolés se soudent les uns aux autres en émettant des vapeurs.

Les propriétés physiques du carbone varient avec chaque espèce.

Le carbone se combine directement avec l'oxygène, sous l'influence de la chaleur, et produit deux composés gazeux, l'oxyde de carbone et l'acide carbonique; la combinaison est d'autant plus facile que la variété de carbone est moins dense.

L'hydrogène se combine directement avec le carbone sous

(1) Brodie, *loc. cit.* — Berthelot, *Ann. chim. et phys.*, 4e série, t. XIX, p. 392; t. XXX, p. 419.

l'action de l'arc électrique formé par 60 à 80 éléments Bunsen.

L'azote pur se combine également avec le carbone à la température rouge, mais en présence d'un alcali. Le composé formé, acide cyanhydrique, reste combiné avec ce dernier.

Le soufre, passant en vapeurs sur du charbon rouge, s'y combine en formant un composé liquide très-volatil, le sulfure de carbone.

Le chlore, le brome, le phosphore, etc., ne se combinent pas avec le carbone.

Les propriétés que nous venons de faire connaître peuvent être considérées comme caractéristiques du carbone, et sont communes à ses différentes variétés.

Le spectre du carbone présente encore des incertitudes; car on n'a pu obtenir le spectre du carbone dans les conditions où l'on soit sûr que ce corps devienne seul lumineux. Néanmoins, on a décrit et dessiné un spectre que l'on observe en faisant éclater l'étincelle disruptive dans tous les composés carbonés, que l'on retrouve dans la flamme du chalumeau, et rien ne peut faire penser que ce spectre ne soit celui du carbone.

Le spectre des composés carbonés a été l'objet des recherches de nombreux physiciens.

M. Masson (1) et M. Swann (2) ont reconnu, dès 1856, que toutes les flammes hydrocarbonées fournissent un même spectre, d'un caractère tout spécial. En 1862, M. Attfield (3) a démontré que ce spectre est celui du carbone, car il est commun aux flammes hydrocarbonées, à celles du cyanogène, de l'oxyde de carbone, du sulfure de carbone. MM. Plucker et Hittorf (4), M. Morren (5), ont donné le spectre du carbone.

(1) Masson, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. XXXI, p. 302.
(2) Swann, *Edinburg Philosoph. Transact.*, t. XXI, p. 411.
(3) Attfield, *Philosoph. Transact.*, p. 221, 1862.
(4) Plucker et Hittorf, *Philosoph. Transactions*, 1865.
(5) Morren, *Ann. de chim. et de phys.*, 4e série, t. IV, p. 308.

Ce dernier savant, après avoir cru à l'existence distincte d'un spectre d'hydrogène carboné, est revenu sur sa première opinion, et il a adopté la conclusion de M. Attfield. MM. Berthelot et Richard (1), en faisant passer l'étincelle à travers un mélange indécomposable, en équilibre, d'hydrogène et d'acétylène, ont également observé le spectre du carbone; en outre, ils attribuent un certain nombre de bandes qu'ils ont observées à la présence de l'acétylène; ces bandes n'appartiendraient donc pas au carbone lui-même. Voici, d'après M. Salet (2), les principales longueurs d'ondes des bandes observées par lui :

Cα	618 612 610 605	environ	Cγ	516,3 513 510 506
Cβ	563 558,5 554 550 547		Cδ	474 472 470 468,7 467,5
			Cζ	427

Le spectre du carbone présente tous les caractères d'un spectre primaire. On observe toujours les raies de l'acétylène dans les hydrocarbures et celles de l'azote dans le cyanogène.

Dans l'exposé qui va suivre, nous étudierons successivement les trois grandes variétés de carbone, à savoir :

1° Le diamant, ou carbone inattaquable par les agents oxydants à basse température;

2° Les graphites, transformables à basse température en oxydes graphitiques;

3° Enfin, les carbones amorphes, qui sont oxydés entièrement dans les conditions précédemment énoncées. Quel-

(1) Berthelot et Richard, *Ann. chim. et phys.*, 4e série, t. XVIII, p. 193.

(2) Salet, *Ann. chim. et phys.*, 4e série, t. XXVIII, p. 60.

ques-unes de ces variétés renferment, ainsi qu'on le verra, une certaine proportion de carbone graphitique.

II. — Diamant.

Le carbone le plus pur que l'on puisse se procurer est le diamant. Jusqu'à présent, on ne l'a rencontré que dans la nature; on n'a jamais pu, par aucun procédé, le reproduire artificiellement. On ne possède aucune indication sur son mode de formation.

Les diamants se rencontrent dans plusieurs contrées : dans les provinces de Golconde et de Visapour, dans l'Inde; dans l'île de Bornéo. Les plus grandes quantités qui sont récoltées de nos jours sont originaires du Brésil.

Enfin, depuis quelques années, on en exporte des environs du cap de Bonne-Espérance de grandes quantités, et principalement de gros diamants un peu jaunes.

Ce n'est qu'à la fin du siècle dernier que l'on a reconnu la véritable nature chimique du diamant. Précédemment, au XVIIe siècle, Anselme de Boot, dans un ouvrage sur les pierres précieuses, émit l'opinion que le diamant pouvait être combustible. Quelque temps après, Newton émit la même opinion en s'appuyant sur la grandeur du pouvoir réfringent de ce corps. En 1694, l'Académie de Florence, à l'instigation du grand-duc Cosme III, exposa au foyer d'un grand miroir des diamants qui s'y consumèrent peu à peu. L'expérience ayant été répétée, soit dans des vaisseaux clos, soit à feu nu, on trouva que le diamant était réellement détruit par la combustion. Lavoisier reconnut que le produit de la combustion du diamant dans l'oxygène était de l'acide carbonique, et Guyton de Morveau affirma que le diamant était du carbone. En 1814, Humphry Davy mesura la quantité d'acide carbonique produite, et arriva à la même conclusion, c'est-à-dire que le diamant est du carbone pur. Les expériences mémo-

rables faites de nos jours, par MM. Dumas et Stas (1), ne permettent plus d'en douter.

Le diamant est le corps le plus dur que l'on connaisse ; il raye tous les corps connus, et n'est pas entamé par l'acier le mieux trempé. Il cristallise dans le système cubique, tantôt sous la forme d'octaèdres, le plus souvent sous la forme de solides à 24 ou 48 faces. Les faces sont triangulaires, le plus souvent arrondies, et les arêtes de séparation sont courbes. Les clivages sont très-nombreux et sont utilisés pour la taille du diamant. Après qu'on les a débarrassés de leur croûte naturelle, ils sont d'une transparence parfaite. Ils sont le plus souvent incolores, quelquefois colorés en jaune ou en noir, plus rarement en rose ou en bleu.

L'indice de réfraction du diamant est plus considérable que celui de tout autre corps transparent : il est de 2,439 à 2,755. Le diamant, exposé à la lumière vive, devient phosphorescent. Cette propriété est surtout sensible dans les diamants colorés en rose. La pesanteur spécifique du diamant est comprise entre 3,50 et 3,55. Il ne conduit pas l'électricité; au contraire, il devient électrique par le frottement.

La chaleur spécifique du diamant a été trouvée égale à 0,1192 (Delarive et Marcet) pour une température de 4 à 14 degrés ; à 0,14687 pour une température comprise entre 9 et 98 degrés (2). Cette chaleur spécifique augmente plus que pour tout autre corps. M. Weber (3), après des observations faites à 12 températures différentes, à des intervalles à peu près égaux, compris entre 0 et 200 degrés, a déduit la formule empirique suivante pour déterminer la valeur de la chaleur spécifique C pour une température donnée :

$$C = 0,0947 + 0,000994\ t. - 0,00000036\ t^2.$$

(1) Dumas et Stas, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. I, p. 5.

(2) Regnault, *Ann. de chim. et phys.*, 2e série, t. LXXIII, p. 54.

(3) F. Weber, *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 303.

Le diamant est, comme tout carbone, parfaitement fixe et n'éprouve aucun changement sous l'influence des plus fortes chaleurs lorsqu'on le calcine dans des vases clos bien garnis de charbon pulvérisé, ou dans des gaz qui ne contiennent pas d'oxygène. Lorsqu'on l'expose à la température développée par une batterie de cent éléments Bunsen, il se fond et se change en une matière ressemblant à du coke. Sa pesanteur spécifique passe alors de 3,336 à 2,678 (1).

Chauffé à l'air, le diamant commence à brûler à la température de fusion de l'argent, mais il ne produit pas assez de chaleur pour entretenir la combustion. Porté incandescent dans une atmosphère d'oxygène, il continue à brûler en donnant de l'acide carbonique. Le nitrate de potasse fondu l'attaque facilement.

Le diamant laisse en brûlant une petite quantité de cendres, 1 millième environ de son poids. Ces cendres sont formées de silice et d'un peu d'oxyde de fer ; elles présentent quelquefois l'aspect cristallisé.

1 gramme de diamant produit, par sa combustion dans l'oxygène, de 7,770 calories à 7,879 (2), en se transformant en acide carbonique.

Ce nombre est sensiblement plus élevé que celui indiqué par Dulong : cela tient à ce que la combustion n'est jamais totale, et qu'il y a toujours formation, dans le calorimètre, d'une certaine proportion d'oxyde de carbone qui échappe à l'action de l'oxygène, même employé en grand excès.

Le diamant n'est en aucune façon attaqué, au-dessous de 100 degrés, par un mélange d'acide nitrique fumant et de chlorate de potasse. Ce caractère suffirait à lui seul pour distinguer ce corps de toutes les autres variétés de carbone qui résistent comme lui à tous les autres agents d'oxydation ou de réduction.

(1) Jacquelain, *Ann. chim. et phys.*, t. XX, p. 1.

(2) Favre et Silbermann, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. XXXIV, p. 424.

III. — **Graphite.**

On a assimilé aux graphites plusieurs variétés de carbone amorphe, telles que la plombagine naturelle et divers carbones artificiels. Ainsi Berzelius (1) identifie avec les graphites les charbons métalliques, le coke obtenu par la calcination de la houille, enfin le charbon de bois et le noir de fumée après qu'ils ont été exposés à une température rouge intense. Despretz (2) appliquait également le nom de graphite au charbon de cornue, à celui de sucre, après qu'ils ont été chauffés quelque temps, soit à la lampe d'émailleur, soit au feu électrique. M. Regnault et M. Caron (3) ont désigné sous ce même nom certains charbons de cornue à gaz, conformément d'ailleurs à l'opinion de Berzelius.

On voit que la définition attribuée au graphite, toutes les fois que cette substance ne cristallise pas, manque de rigueur et peut donner lieu à bien des équivoques. La propriété de tacher le papier, par exemple, qui a été invoquée souvent comme caractérisant le graphite, n'appartient ni aux charbons métalliques, ni à certains carbones que M. Berthelot (4) range parmi les graphites véritables, tandis qu'elle existe dans le noir de fumée et dans le charbon de cornue, et même dans certaines substances minérales qui ont été confondues avec le graphite, quoique ne renfermant pas trace de carbone.

C'est en se fondant sur la curieuse combinaison que M. Brodie a découverte, que M. Berthelot a pu définir rigoureusement les graphites.

« On doit désigner sous le nom de graphite toute matière
» charbonneuse amorphe ou cristallisée capable d'être oxydée

(1) Berzelius, *Traité de chimie*, t. I, p. 260, traduction française.
(2) Despretz, *Comptes rendus*, t. XXX, p. 369.
(3) Caron, *Comptes rendus*, t. LIX, p. 819.
(4) Berthelot, *Ann. chim. et phys.*, 4e série, t. XIX, p. 400.

» sous l'influence d'agents très-énergiques, à basse température, et en formant un composé particulier désigné sous le » nom d'oxyde graphitique. »

Le graphite ainsi défini se rencontre dans la nature à l'état cristallisé sous forme de lames hexagonales ou sous forme amorphe : tels sont les graphites du Cumberland, des mines de plombagine de Passau en Bavière, de Batougoul en Sibérie, etc. Il se rencontre également dans certaines météorites. On peut reproduire le graphite en faisant cristalliser du carbone dans la fonte, en faisant passer des vapeurs de chlorure de carbone sur la fonte tenue en fusion (1), en décomposant par la chaleur rouge le sulfure et le chlorure de carbone, en produisant du charbon par une combustion incomplète des matières organiques, en soumettant toutes les variétés de carbone amorphe à l'action électrique ; enfin le graphite se trouve souvent en petite quantité dans certains charbons amorphes.

Ce sont principalement les propriétés du graphite naturel cristallisé et de la plombagine qui ont été étudiées ; et ce n'est que dans ces derniers temps que l'on a pu séparer ces différents composés en trois groupes principaux, d'après leurs réactions.

Le graphite naturel des plus purs renferme une certaine quantité de cendres, de 4 à 6 pour 100. On a cru longtemps que c'était une combinaison de charbon avec environ 5 pour 100 de fer ; mais des recherches faites depuis, principalement par Karsten, ont mis hors de doute qu'il constitue tout simplement une forme particulière de carbone, et que les substances étrangères dont on le trouve accompagné n'y sont que par accident. La plombagine renferme une petite quantité d'hydrogène que l'on peut enlever facilement par le chlore à une haute température.

(1) H. Sainte-Claire Deville, *Comptes rendus.*

Le graphite cristallise sous forme de lamelles hexagonales qui paraissent appartenir au type rhomboédrique. M. Nordenskiold, d'après ses mesures, les rapporte au type clinorhombique : le clivage parallèle à la base est parfait.

Le graphite naturel est opaque, d'un gris d'acier ; il a l'éclat métallique, il est tendre, gras au toucher, il tache les doigts et le papier, il est bon conducteur de l'électricité, sa densité est comprise entre 2,14 et 2,27 ; sa chaleur spécifique est de 0,201 pour une température comprise entre 12 et 98 degrés (Regnault).

Il est peu combustible et brûle dans un courant d'oxygène plus difficilement que le diamant. 1 gramme de graphite produit en brûlant de 7,797 calories à 7,762 (Favre et Silbermann).

Le graphite soumis à l'action oxydante d'un mélange de chlorate ou de bichromate de potasse et d'acide sulfurique ou nitrique, fournit un composé oxygéné, l'oxyde graphitique (1). Les différents graphites donnent des oxydes graphitiques distincts, ce qui permet de subdiviser ces composés en trois groupes principaux (2), à savoir :

1° Le graphite de la plombagine ;

2° Le graphite de la fonte, ou graphite cristallisé naturel ;

3° Le graphite électrique.

Pour parvenir à ces résultats on opère de la manière suivante :

On réduit le carbone en poudre impalpable, on le mélange à l'aide d'une carte avec cinq fois son poids de chlorate de potasse pulvérisé à part ; puis on incorpore la masse peu à peu à de l'acide nitrique fumant, de manière à former une sorte de pâte. Ces opérations doivent être faites avec prudence pour éviter les explosions ; il est bon de ne pas opérer sur plus de 5 grammes de charbon à la fois. On abandonne le

(1) Brodie, *loc. cit.*

(2) Berthelot, *loc. cit.; Ann. chim. et phys.*, 4e série, t. XXX, 419.

tout pendant quelques heures, dans une fiole ouverte, puis on chauffe pendant vingt-quatre heures à une température comprise entre 50 à 60 degrés au plus. Au bout de ce temps, on étend la masse d'eau et on la lave plusieurs fois par décantation avec de l'eau tiède. Finalement on dessèche la matière non dissoute. En général il est nécessaire de répéter la même série d'opérations quatre, cinq, six fois et même davantage pour arriver à la transformation totale.

1° Plombagine (variété observée par M. Brodie).

L'oxyde graphitique qui en dérive se présente, à l'état humide, sous la forme de paillettes micacées, d'un jaune pâle, insolubles dans tous les dissolvants, neutres, acides ou alcalins, et que les réactions oxydantes réitérées n'altèrent plus guère ; il ne renferme ni chlore, ni azote ; sa composition correspond à la formule

$$C^{22}H^{4}O^{10}.$$

M. Brodie, comparant ce composé à celui formé par le silicium graphitoïde et dont la formule, d'après Wœlher et Buff, est

$$Si^{4}H^{4}O^{10},$$

suppose que le graphite fonctionne avec le poids atomique $Gr = 33$, et il pose $Gr^{4} = C^{22}$; la formule de l'oxyde graphitique devient

$$Gr^{4}H^{4}O^{10}.$$

L'oxyde graphitique ne forme pas de sels, contrairement à l'opinion de M. Brodie. Lorsqu'on dessèche cet oxyde graphitique, même à la température ordinaire, il s'agglomère en plaques brunes, amorphes, tenaces, dans lesquelles la structure primitive a disparu. L'oxyde agglutiné reprend son aspect pailleté lorsqu'on le chauffe avec un mélange d'acide

nitrique et de chlorate de potasse; mais il s'agglomère de nouveau et redevient brun et amorphe par la dessiccation. Ces propriétés se manifestent aussi dans l'oxyde préparé au moyen de la plombagine, purifiée par le chlore au rouge blanc, des traces d'hydrogène qu'elle contenait encore. Cela établit que l'hydrogène contenu dans l'oxyde graphitique ne provient pas de l'hydrogène préexistant dans la plombagine. Par suite, celle-ci ne peut être, au même titre que les charbons d'origine organique, une sorte de carbure d'hydrogène fortement condensé. Lorsqu'on chauffe l'oxyde graphitique de la plombagine vers 200 degrés, le produit déflagre avec production de lumière et en augmentant beaucoup de volume; il est bon de n'opérer que sur peu de matière à la fois et en ayant soin qu'aucune parcelle n'échappe à l'action de la chaleur. La substance qui prend naissance, et que M. Brodie représente par la formule

$$C^{44}H^{2}O^{8} \quad \text{ou} \quad Gr^{8}H^{2}O^{8},$$

est l'oxyde pyrographitique. C'est une poudre légère, noire, floconneuse, qui se rapproche des matières charbonneuses ordinaires. Traité par le mélange oxydant, l'oxyde pyrographitique se dissout presque entièrement à la façon des carbones amorphes; il ne reproduit que des traces d'oxyde graphitique, d'ailleurs identique avec le produit primitif.

L'hydrogénation modifie profondément les propriétés de l'oxyde graphitique. On traite l'oxyde graphitique à 200 degrés pendant plusieurs heures avec 80 parties d'acide iodhydrique de densité égale à 2,0. On obtient ainsi (1) un composé brun, amorphe, cohérent, insoluble dans les dissolvants. Ce composé, oxyde hydrographitique, se distingue très-nettement de l'oxyde graphitique, parce qu'il a perdu la propriété de se décomposer avec déflagration et boursoufle-

(1) Berthelot, *loc. cit.*

ment sous l'influence de la chaleur. Traité par le mélange oxydant primitif, il régénère l'oxyde graphitique identique avec le corps générateur.

Ainsi l'acide graphitique, traité par l'acide iodhydrique, se comporte tout autrement que les matières charbonneuses et ulmiques auxquelles on serait tenté de le comparer; au lieu de fournir des corps saturés dans les mêmes conditions d'hydrogénation, $C^{2n}H^{2n+2}$, il se transforme en un hydrure aussi spécial que l'oxyde lui-même et capable de le régénérer. Telles sont les propriétés de l'oxyde graphitique de la plombagine; les autres graphites forment des séries parallèles, mais non identiques.

2° Graphite de la fonte (forges de Niederbronn).

L'oxyde graphitique de la fonte se présente sous la forme d'écailles jaune verdâtre, mieux développées que celles de l'oxyde de la plombagine, et qui ne s'agglomèrent pas par la dessiccation ; elles subsistent avec une teinte jaune verdâtre toute spéciale. L'oxyde graphitique de la fonte se détruit par la chaleur avec une déflagration plus vive et un boursouflement plus considérable que celui de la plombagine. L'oxyde pyrographitique correspondant se dissout d'une manière bien plus complète dans un mélange d'acide nitrique et de chlorate de potasse. Cependant il reproduit encore quelques écailles d'oxyde graphitique identique avec le générateur. L'oxyde graphitique de la fonte, traité à 280 degrés par l'acide iodhydrique, se transforme en une matière brune ; mais cette matière conserve la propriété de se détruire avec boursouflement sous l'influence de la chaleur, propriété qui la distingue de l'oxyde hydrographitique de la plombagine. Celui de la fonte dégage en même temps une quantité considérable d'iode, et qui semble indiquer la présence d'un composé iodé. L'oxyde hydrographitique réoxydé reproduit l'oxyde primitif avec tous ses caractères.

3° Graphite électrique.

L'oxyde graphitique correspondant offre l'aspect d'une poudre marron, ne s'oxydant pas sensiblement pendant la dessiccation. L'oxyde pyrographitique électrique se décompose avec déflagration, mais il laisse une poussière pesante, non floconneuse, laquelle se rassemble dans un petit espace, contrairement à ce qui arrive pour les oxydes de la plombagine et de la fonte; oxydé de nouveau, il disparaît presque totalement, sauf quelques grains d'oxyde pyrographitique. L'oxyde pyrographitique ne se décompose pas avec boursouflement par la chaleur, pas plus que celui de la plombagine, et contrairement à l'oxyde du graphite de la fonte. Oxydé de nouveau, il reproduit un oxyde graphitique identique avec l'oxyde primitif.

Voilà les distinctions qui ont été observées par M. Berthelot entre les divers graphites : quelque délicates qu'elles soient, elles paraissent spécifiques.

L'emploi du réactif oxydant a permis de grouper différents échantillons de graphite. C'est ainsi que le graphite amorphe du Groenland, celui de Nertschinck (monts Ourals); le graphite feuilleté des environs de la rivière Nischeïna-Tongunta (Sibérie); le graphite Alibert, de Batougoul (Sibérie); celui du Morvan, ville Arnoud, près Bussière (Yonne); un graphite donné comme provenant d'une transformation de la houille au contact du trapp, à Karsch, près Omenah (Groenland); un graphite d'apparence hexagonale de Laponie, appartiennent à la variété de la plombagine.

Au contraire, les autres espèces de graphite naturel cristallisé, du Cumberland, de Manduharjee (Finlande), de Ceylan, de Passau (Bavière), d'Espagne, des monts Ourals, appartiennent à la variété du graphite de la fonte.

Le carbone amorphe contenu dans la météorite de Cranbourne (Australie) est identique avec le graphite de la fonte.

La même réaction permet de constater la présence du graphite dans différentes matières. C'est ainsi que l'on a pu constater que le carbone du bore adamantin, ou carbure de bore, obtenu artificiellement par M. Develle, était du graphite ne contenant pas de diamant ; que les charbons provenant de la décomposition du sulfure et du perchlorure de carbone au rouge vif, que le charbon en ignition vivement refroidi, que le noir de fumée, contenaient des proportions variables de graphite. Au contraire, les carbones métalliques préparés en décomposant au rouge la vapeur des carbures d'hydrogène, les divers charbons de cornue qui tachent le papier comme le graphite, etc., ne contiennent pas trace de graphite et par suite doivent être absolument rangés dans la classe des carbones amorphes, que nous allons étudier maintenant.

IV. — Carbone amorphe.

On désigne sous le nom de carbone amorphe tous les carbones, quelles que soient leurs origines, qui ne présentent aucune trace de cristallisation et qui se dissolvent entièrement à basse température dans un mélange oxydant d'acide nitrique et de chlorate de potasse.

Un très-grand nombre de ces matières, même privées complétement d'hydrogène, sont solubles dans l'acide nitrique fumant et forment alors des composés nitrés, acides et amorphes, qui paraissent différer des échantillons de charbon.

Le carbone amorphe est noir, opaque, quelquefois cependant il a l'éclat métallique ; il conduit (1) mal l'électricité, à moins d'avoir été fortement calciné, alors il devient bon conducteur de l'électricité. Sa densité est très-variable sui-

(1) Guyton, *Ann. chim.*, t. XXVI, p. 225. — Violette, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. XXXIX, p. 208.

vant les échantillons, elle est en général voisine de 1,57.

Le charbon amorphe soumis à l'action seule des plus hautes températures change de propriétés physiques, mais dans aucun cas il ne se transforme en graphite ou en diamant. Par l'action d'une pile de 5 à 600 éléments Bunsen (1), le charbon s'agglomère, se soude à lui-même, se ramollit, une portion se volatilise. Il y a transformation partielle de la matière en un graphite particulier (2) ne contenant pas trace de diamant.

Tous les charbons amorphes contiennent une certaine quantité d'hydrogène. On peut les en débarrasser en les calcinant au rouge dans un courant de chlore; il ne reste plus alors que du carbone pur mélangé à des matières minérales, qui, après la combustion, forment les cendres.

Les différentes espèces de charbon amorphe ont été distinguées d'après leur aspect, leur origine, leurs propriétés physiques; quant à leurs actions sur les agents chimiques, elles se ressemblent beaucoup pour tous, et la gradation dans les différences observées est à peine sensible.

Nous allons passer successivement en revue les variétés les plus importantes; ce sont : le charbon de bois, le coke et les charbons de cornue, le noir animal, le noir de fumée; quant aux combustibles minéraux, houilles, anthracites, lignites, on doit plutôt les considérer comme des composés ternaires et les séparer des charbons proprement dits. Nous donnerons les réactions générales de toutes les variétés en parlant du charbon de bois.

1° Charbon de bois.

Le charbon de bois est le résidu fixe que laisse la distillation

(1) Hare, *Ann. chim. et phys.*, 2e série, t. XXII, p. 320. — Sillimann, *Ann. chim. et phys.*, 2e série, t. XXII, p. 326, et t. XXIV, p. 216. — Despretz, *Comptes rendus*, t. XXIX, p. 907.

(2) Berthelot, *Ann. chim. et phys.*, 4e série, t. XIX, p. 417.

du bois ou sa combustion incomplète. Le bois desséché à l'air présente à peu près la composition suivante : carbone, 38; eau combinée ou libre, 61 ; cendres, 1. On devrait donc obtenir par la carbonisation 38 à 39 pour 100 de charbon. En réalité, les méthodes employées les plus parfaites n'en fournissent que 27 à 28 pour 100; le procédé de carbonisation des forêts ne donne que 16 à 18 pour 100 du poids du bois. C'est qu'on ne peut éviter la production de gaz carburés, d'oxyde de carbone, d'acide carbonique, de goudron, d'acide acétique, d'alcool méthylique, etc. (1).

Quel que soit le procédé employé pour préparer le charbon, il contient toujours une quantité d'hydrogène, d'oxygène et d'azote variable suivant les essences employées et surtout avec la température à laquelle s'est opérée la distillation.

Voici, d'après M. Violette, la composition de charbons obtenus à diverses températures :

Températ.	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.	Cendres.
270°	70,45	4,64	24,2	0,8
300	73,23	4,25	21,9	0,6
350	76,64	4,13	18,4	0,6
432	81,64	1,96	15,2	1,2
1300	90,81	1,58	6,5	1,1
au delà de 1500	96,51	0,62	0,9	1,9

On enlève facilement ces matériaux en calcinant fortement le charbon dans un courant de chlore : il ne reste alors d'impuretés que les cendres.

L'apparence extérieure du charbon est variable, et dépend de la structure de la substance dont il provient. Les charbons légers, poreux, ternes, sont mauvais conducteurs de la cha-

(1) Percy, *Traité de métallurgie*, traduit par Petigault et Ronna, t. I. — Ebelmen, *Recueil de travaux scientifiques* (extrait des *Ann. des mines*), t. II, p. 104.— Balacheff, Paris, 1841. — Violette, *Ann. chim. et phys.* (Mémoires sur la carbonisation par la vapeur d'eau), 3e série, t. XXIII, p. 475; t. XXXII, p. 305; t. XXXIX, p. 337. — Bull, *Ann. chim.*, 2e série, t. XXXIV, p. 221.

leur, s'enflamment facilement; les charbons denses, brillants, conduisent bien la chaleur et s'enflamment plus difficilement; les premiers absorbent les gaz et l'humidité, ainsi que les substances en dissolution dans l'eau; les autres ont ces propriétés à un bien moindre degré.

Le carbone amorphe est noir, sa densité est voisine de 1,57, elle varie avec la température de la carbonisation et la nature du bois qui a servi à le préparer.

D'après M. Violette, la densité du charbon préparé à 350 degrés serait sensiblement égale à celle du bois.

La chaleur spécifique du charbon de bois, qui est de 0,2415 (1), diminue lorsqu'on l'expose à une haute température.

Le charbon dégage par sa combustion une très-grande quantité de chaleur en se transformant en gaz carbonique (2).

Voici, d'après MM. Favre et Silbermann, les chaleurs de combustion de divers charbons pour un gramme de matière :

Charbon de terre................	8,040
Charbon de bois	8,080
Charbon de corme..............	8,047

Ces quantités sont plus grandes que celles produites par la combustion du graphite et du diamant.

Le charbon possède la propriété de condenser la vapeur d'eau. La quantité d'eau absorbée varie avec la température de la carbonisation, elle diminue au fur et à mesure que cette température augmente, et devient très-faible lorsque celle-ci a atteint son plus haut degré (3). C'est pour cela que le charbon de meule augmente de 10 pour 100 en poids lorsqu'il est exposé à l'air. Cette absorption est accompagnée

(1) Regnault, *Ann. chim. et phys.*, 2e série, t. LXXIII, p. 54.

(2) Favre et Silbermann, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. XXXIV, p. 423.

(3) Clément et Desormes, *Ann. de chimie*, t. XLII, p. 121. — Violette, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. XXXIX, p. 302.

d'un dégagement de chaleur notable, suffisant quelquefois pour déterminer l'inflammation (1). Le charbon empêche la putréfaction des liquides, du vin et de l'eau. On en fait des filtres qui servent à purifier l'eau. Il retient, à un degré moindre que le noir animal, un certain nombre de matières colorantes et odorantes tenues en dissolution (2). Il faut pour ces applications qu'il soit récemment calciné. Car s'il a déjà condensé des gaz et de la vapeur d'eau, il perd partiellement la faculté d'absorber d'autres matières. Il condense avec énergie certains gaz (3).

Voici, d'après Saussure (4), les volumes des principaux gaz qui sont absorbés par un gramme de charbon :

Ammoniaque	90cc
Acide chlorhydrique	85
Acide sulfureux	65
Acide suflıydrique	55
Acide carbonique	35
Oxyde de carbone	9,4
Oxygène	9,2
Azote	7,5
Hydrogène	1,7

Cette absorption est accompagnée de dégagements de chaleur (5). D'après MM. Favre et Silbermann, un gramme de gaz condensé par le charbon dégage :

Acide chlorhydrique	232 calories.
— sulfureux	140
— carbonique	130

(1) Aubert, *Ann. de chimie*, 2e série, t. XLV, p. 73.

(2) Kels, *Ann. de chimie*, t. XII, p. 73; t. XIII, p. 74, et *Journ. de chim. et phys. de Kastelein*, t. I. — Lowitz, *Ann. de chimie*, t. XIV, pp. 97 et 327; t. XVIII, p. 91; *Ann. de Crell*, 1791. — Rouppe, *Ann. de chimie*, t. XXXII, p. 3.

(3) Fontana, Priestley, Scheele, Guyton, *Gazette salutaire*, 1782. — Morozzo, *Journ. de physique*, 1783.

(4) Saussure, *Bibliothèque britannique*, 1812, p. 299.

(5) Mitscherlich, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. VII, p. 18. — Favre et Silbermann, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. XXXVII, p. 471.

Le charbon de bois bouilli avec l'acide chlorhydrique étendu, puis séché et chauffé au rouge, est un des oxydants les plus énergiques, grâce à l'oxygène qu'il a condensé. Ainsi il transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique, l'hydrogène sulfuré en acide sulfurique et eau, l'éthylène en acide carbonique, l'alcool en acide acétique (1).

Le charbon platiné a la propriété d'absorber et d'oxyder les gaz. On l'obtient en calcinant dans un creuset fermé du charbon qui a été plongé pendant dix à quinze minutes dans une solution de chlorure de platine.

Le charbon se combine avec l'hydrogène sous l'influence de l'arc électrique produit par 60 à 100 éléments Bunsen (2); il se forme, dans cette réaction, de l'acétylène C^4H^2. Sous l'action de tout autre agent que l'électricité, l'hydrogène est sans action sur le carbone.

Le charbon, préalablement allumé, continue à brûler dans l'oxygène en produisant une vive lumière avec formation d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

Le soufre, distillé avec du charbon, ne lui fait éprouver aucune altération; mais, si l'on fait passer ses vapeurs sur du charbon chauffé au rouge, il l'attaque en produisant un liquide très-volatil, le sulfure de carbone, C^2S^4 (3).

Le chlore, le brome et l'iode sont sans action sur le charbon, même aux plus hautes températures; le chlore n'agit que pour détruire et enlever les dernières traces d'hydrogène qui y sont encore combinées. L'azote ne se combine pas directement avec le carbone; il faut, pour que l'action ait lieu, ou bien l'action d'une température rouge sombre en présence d'un alcali (Desfosses), ou bien l'action de l'étincelle électrique en présence de l'hydrogène (Berthelot).

Le carbone se dissout dans certains métaux, tels que le fer,

(1) Calvert, *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 1246.
(2) Berthelot, *Comptes rendus*, t. LIV, p. 640.
(3) Clément et Desormes, *Ann. de chimie*, t. XLII, p. 134.

le manganèse. Une partie s'en sépare par le refroidissement à l'état de graphite; mais le charbon que l'on obtient en traitant la fonte de fer ou de manganèse par un acide ne renferme que très-peu de graphite, et est formé par du carbone amorphe presque pur.

L'eau passant en vapeur sur du charbon au rouge est décomposée, et oxyde le charbon en produisant un mélange d'hydrogène, d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'un peu d'hydrogène carboné (1).

D'après Bunsen, l'oxydation s'arrête au point ou à côté de 4 volumes d'hydrogène; il se forme exactement 1 volume d'acide carbonique et 2 d'oxyde de carbone; cela résulte des analyses faites de ce gaz, et qui renferme 56,5 d'hydrogène, 28,7 d'oxyde de carbone, et 14,77 d'acide carbonique. D'après M. Langlois, ces proportions varieraient avec la température de la décomposition, la quantité d'oxyde de carbone augmentant avec la température.

Le charbon est attaqué à la température rouge par l'acide carbonique, en produisant de l'oxyde de carbone (2). Cette réaction a pris une grande importance par l'application qu'elle a reçue dans diverses industries, et en particulier dans l'industrie du fer.

Le carbone réduit la plupart des oxydes à une température appropriée; c'est en étudiant l'action du charbon sur l'oxyde de zinc que Priestley a préparé l'oxyde de carbone (3), dont Woodhouse a reconnu la véritable nature peu de temps après.

L'ammoniaque agissant sur les charbons ardents dégage

(1) Clément et Desormes, *Ann. de chimie*, t. XXXIX, p. 26. — Bunsen, *Ann. chim. et phys.*, 3[e] série, t. XXXVIII, p. 356. — Langlois, *Ann. chim. et phys.* 3[e] série, t. LI, p. 322.

(2) Clément et Desormes, *Ann. de chimie*, t. XXXIX, p. 26. — Ebelmen, *Ann. de chim. et phys.*, 3[e] série, t. V, p. 143.

(3) Woodhouse, *Ann. de chim.*, t. XXVIII, p. 273. — Guyton, *Ann. de chim.*, t. XXXIX, p. 18. — Clément et Desormes, *loc. cit.*

de l'hydrogène, et forme du cyanhydrate d'ammoniaque (1). L'acide nitrique dissout le charbon avec production d'acides bruns amorphes (2); l'acide sulfurique est réduit vers 200 degrés par le charbon.

Telles sont les principales propriétés des charbons, communes à toutes les variétés. Nous allons maintenant passer rapidement en revue les principales variétés usitées.

2° Coke, charbon de cornue.

Le coke n'est autre que le résidu de la distillation des houilles; il contient une forte proportion de cendres variant de 11 à 23 pour 100.

Le charbon de cornue est le charbon qui se dépose à la partie supérieure des cornues à gaz; comme cette matière est formée de carbone à peu près pur, et qu'elle est très-dense, elle fournit une très-grande quantité de chaleur sous un faible volume. Certaines variétés de charbon de cornue ont quelques-unes des propriétés apparentes du graphite, telles que la densité, qui est de 2,556; la chaleur spécifique faible, 0,204; la propriété de tacher le papier, très-prononcée dans certains échantillons; la résistance considérable à entrer en combustion. Cependant aucune variété du charbon de cornue ne renferme trace de graphite. Ces deux espèces de charbons ne sont utilisées que comme combustible.

3° Noir de fumée.

Cette variété de carbone est produite par la combustion incomplète de substances organiques, riches en carbone, telles que les graisses, les goudrons de houille, les résines. Ce

(1) Langlois, *Ann. de chim. et phys.*, 3e série, t. I, p. III.

(2) Hatchett, *Ann. de chim.*, t. LVII, p. 113. — Berthelot, *Ann. de chim. et phys.*, 4e série, t. XIX, p. 401.

produit ne renferme, d'après Braconnot, que 80 pour 100 de carbone, 7,5 pour 100 de matières extractives, 3,3 pour 100 de sulfate d'ammoniaque, 4 pour 100 d'eau; le reste est formé par des cendres minérales. Nous avons vu que le noir de fumée renfermait toujours une proportion très-faible de graphite véritable.

Le noir de fumée constitue des flocons très-légers. Il est employé en peinture, pour la préparation de l'encre de Chine et des encres d'imprimerie, et enfin dans les impressions sur tissus.

Les charbons métalliques obtenus en faisant passer des vapeurs carburées dans des tubes fortement chauffés sont constitués, suivant leur origine, par du carbone amorphe ou par un mélange de ce carbone avec des quantités variables de graphite. Ils se distinguent des autres variétés de charbon par leur éclat miroitant tout particulier; ils sont durs, sonores, et conduisent bien la chaleur et l'électricité.

4° Noir animal, charbon d'os.

C'est le produit de la calcination en vase clos de matières organiques azotées. Pour le préparer, on utilise principalement les os d'animaux préalablement dégraissés (1).

Le charbon renferme une notable proportion d'azote (2) que l'on peut facilement déceler à l'état de cyanure en calcinant le noir animal avec un alcali fixe. Les os carbonisés ne renferment guère qu'un dixième de leur poids de charbon azoté. On peut les débarrasser de ces matières étrangères, constituées par du phosphate et du carbonate de chaux, en les traitant par de l'acide chlorhydrique étendu; mais en même temps, on diminue la propriété absorbante de ces charbons.

(1) Parson, *Jahresb. von Wagner*, 1859. — Gits et Des Rieux, *Génie industriel*, fév. 1866, p. 100. — Steinhauser, *Jahresb. von Wagner*, 1864, p. 425. — Brisson, *Journ. des fabricants de sucre*, 1864, n° 33.

(2) Dœbereiner, *Ann. de chim.*, 2e série, t. III, p. 218.

Ces charbons ont toutes les réactions du charbon de bois; ils s'en distinguent par un pouvoir absorbant bien plus considérable (1). Celui qui possède ce pouvoir absorbant au plus haut degré est celui que l'on obtient en calcinant du sang avec du carbonate de potasse; en effet, il décolore cinquante fois plus d'indigo et vingt fois plus de sirop qu'une même quantité de noir d'os ordinaire.

Le charbon qui a déjà servi à décolorer des dissolutions peut être utilisé de nouveau si l'on parvient à faire disparaître la substance retenue, soit par la chaleur seule, soit par tout autre procédé, tels que la dissolution des matières retenues au moyen de solutions acides ou alcalines, ou par la fermentation, mais son pouvoir décolorant est fort affaibli (2). Le noir animal décolore les sirops, non-seulement parce qu'il s'empare des matières organiques étrangères, mais aussi parce qu'il enlève les alcalis caustiques et carbonatés qu'on y rencontre toujours; les phosphates sont absorbés, tandis que les chlorures et les nitrates ne le sont presque point.

D'après Leplay et Cuisinier, le noir animal possède trois propriétés qui s'épuisent successivement par le travail : 1° la propriété absorbante pour les matières visqueuses azotées : elle s'épuise la première après quelques heures ; on la régénère par l'action de la vapeur d'eau dans le filtre; 2° la propriété absorbante pour les alcalis libres, pour la chaux et les sels : on la rétablit par l'action d'un acide et des lavages prolongés à l'eau ; 3° la propriété absorbante pour les matières colorées : elle s'épuise dans un temps trente à quarante

(1) Figuier, *Ann. de chimie*, t. LXXIX, p. 71 ; t. LXXXVI, p. 44. — Payen, *Ann. de chim. et phys.*, 2e série, t. XXI, p. 215. — Bussy, *Journ. de pharmacie*, t. VIII, p. 257.

(2) Crespel-Delisse, Kuhlmann, Thomas et Laurent, Pelouze, *brevet* n° 9429. — Renner, *Jahresb. von Wagner*, 1862, p. 446. — Stanner, *Jahresb. von Wagner*, 1861, p. 434.—Walkhoff, *Jahresb. von Wagner*, 1861, p. 430.— Lamy, *Jahresb. von Wagner*, 1866, p. 404. — Beanes, *Comptes rendus*, t. LVIII, p. 691. — Leplay et Cuisinier, *Comptes rendus*, t. LIV, p. 270.

fois plus long; on la rétablit par des lavages avec une dissolution alcaline.

Le noir animal enlève un grand nombre de sels à l'eau, mais il a peu ou point d'action sur la plupart d'entre eux. Cependant au bout d'un certain temps il réduit l'oxyde de plomb à l'état métallique et sépare quelques acides métalliques de leurs combinaisons salines (Graham, Payen).

Toutes les autres propriétés du charbon animal se rapprochent de celles du charbon de bois; il ne renferme pas trace de carbone graphitique.

V. — Propriétés comparées des divers carbones.

Il semble probable que les divers états du carbone correspondent à des polymérisations diverses d'une même substance. En effet, la production du charbon au moyen de substances organiques est le dernier terme des condensations moléculaires.

Soit par exemple le sucre de canne

$$C^{24}H^{22}O^{22}.$$

Ce corps, par l'action de la chaleur, perd de l'eau et devient l'acide caramélique

$$E^{72}H^{50}O^{50}.$$

On obtient ensuite des produits plus condensés, mais encore solubles, l'acide caramélinique (1)

$$C^{96}H^{52}O^{52}.$$

On parvient à produire des composés humiques amorphes, insolubles dans l'eau, mais qui se dissolvent dans les alcalis ; enfin arrive la matière insoluble dans tous les dissolvants que l'on désigne sous le nom de charbon, substance renfermant

(1) Gélis, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. LII, p. 352.

encore de l'hydrogène et de l'oxygène, mais que l'on purifie par l'exposition à une haute température et par les agents chimiques. Le charbon paraît conserver certaines des propriétés des substances qui lui ont donné naissance. Ainsi le charbon dérivé du sucre, et purifié par le chlore au rouge, produit quand on le soumet à l'action hydrogénante de l'acide iodhydrique à 270 degrés une certaine quantité d'hydrure d'hexyle $C^{12}H^{14}$, c'est-à-dire du carbure saturé correspondant au sucre. Le charbon de cornue forme de même de l'hydrure de méthyle C^2H^4.

Ainsi pourrait-on expliquer les variations que présentent les états physiques divers du carbone, tels que la densité et le poids spécifique quelquefois très-différents, comme l'indique le tableau suivant :

	Densité.	Chaleur spécifique (1).
Diamant..................	3,50 à 3,55	0,147 DM
Graphite..................	2,1 à 2,27	0,201 R
— du diamant.........	2,68 (y)	
— de la fonte.........		0,197 R
Charbon de cornue..........	2,35	0,204 R
— de bois............	1,57	0,241 R
— de peuplier........		0,201 DM
— de peuplier trempé..		0,290 DM
— de sucre..........		0,190 DM

On observe des divergences considérables non-seulement sur des carbones correspondant à des états allotropiques différents, mais aussi sur des carbones de même origine.

Depuis on a cherché à expliquer ces anomalies par la variation qu'éprouve la chaleur spécifique du carbone avec la température, variation très-considérable d'ailleurs (2). (Les expériences de M. Regnault ont été faites de 8 degrés à 98 ; celles de MM. Delarive et Marcet, de 4 degrés à 14.)

(1) Regnault, *Ann. chim. et phys.*, 2e série, t. LXXIII, p. 54 ; 3e série, t. I, p. 202 ; 4e série, t. VII, p. 450. — Delarive et Marcet, *Ann. chim. et phys.*, 2e série, t. LXXV, p. 242 ; 3e série, t. II, p. 121.

(2) H. F. Weber, *Deutsche chemisch. Geselsch.* (extraits), t. V, p. 203, et t. VI, p. 1388.

Dans un premier mémoire, M. Weber donne pour le diamant et le graphite deux formules différentes représentant la variation de la chaleur spécifique entre 0° et 200 degrés.

$$Cdi = 0{,}0947 + 0{,}000994t - 0{,}00000036t^2$$
$$Cgr = 0{,}1157 + 0{,}0016t$$

Dans son second mémoire, d'après des déterminations prises de 0° à 300 degrés, il prétend que les courbes figuratives de la variation de chaleur spécifique du diamant et du graphite se rapprochent de plus en plus l'une de l'autre et que, pour des températures plus élevées, elles doivent concorder.

Quoi qu'il en soit, les chaleurs spécifiques des divers carbones diffèrent et ne rentrent pas dans la règle de la loi de Dulong et Petit sur les chaleurs spécifiques des corps simples, et, d'après la considération isolée de cette loi, on serait tenté de considérer ces divers états comme de véritables corps simples distincts.

Les chaleurs de combustions des diverses variétés de carbone sont également différentes ; les voici d'après MM. Favre et Silbermann (1) :

1 gramme	de diamant fournit	....	7,770 calories.
—	de graphite naturel	....	7,796
—	— de la fonte	....	7,762
—	de charbon de cornue	....	8,047
—	— de bois	....	8,080
—	— de sucre	....	8,040

Remarquons en passant que, d'après MM. Scheurer-Kestner et Meunier, la plupart des échantillons de houille dégagent une quantité de chaleur plus grande que celle fournie par leurs éléments isolés (2).

(1) Favre et Silbermann, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. XXXIV, p. 426.

(2) Scheurer-Kestner et Meunier, *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1869, et *Ann. de chim. et phys.*

On retrouve encore là des différences entre les diverses variétés de carbone et même entre les divers échantillons. La transformation du charbon en diamant et en graphite exigerait un dégagement de chaleur.

On est donc en droit de comparer les différents états du carbone à des états isomériques ou polymériques d'une même matière.

Nous avons vu précédemment que par aucun moyen connu on n'avait pu reproduire le diamant. Au contraire, on peut transformer toutes les espèces de carbone en graphite et en ses variétés; les transformations s'effectuent sous des influences diverses.

C'est ainsi que l'action de l'électricité modifie tous les carbones de la même manière.

L'action de la chaleur et du chlore ne font pas passer une variété de carbone d'un groupe dans un autre (1).

L'action de l'oxygène sur les carbones est plus compliquée, elle donne lieu à la fois à une élévation extrême de température et à une formation d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Le carbone restant qui a subi cette action renferme une certaine proportion de graphite. Les mêmes influences s'exercent dans les combustions incomplètes lorsque le noir de fumée prend naissance; or on observe la présence de traces de graphite dans ce produit. Ces divers résultats méritent d'autant plus d'attention, que des phénomènes analogues ont peut-être joué un rôle dans la formation naturelle du graphite. En général et jusqu'ici on a attribué une origine pareille au graphite et à l'anthracite; mais il résulte de récentes observations que la décomposition de débris organiques avec le concours de la chaleur rouge ne fournit point de plombagine.

L'origine de ce dernier corps mérite une explication spéciale. D'après M. Berthelot :

(1) Berthelot, *Ann. de chim. et phys.*, 2e série, t. XIX, p. 417.

« L'inflammation des combustibles carbonés a pu donner
» lieu à la formation d'une certaine proportion de graphite,
» mêlé à beaucoup de carbone amorphe. Ce dernier, plus
» oxydable à basse température, aurait disparu peu à peu.
» tandis que la plombagine aurait subsisté. »

D'après les expériences du même auteur, le carbone semblerait exister sous deux états distincts dans les combinaisons. Ainsi tous les carbones obtenus des carbures d'hydrogène ou de leurs dérivés sont tous solubles dans l'acide nitrique fumant en formant des composés nitrés amorphes, distincts les uns des autres, et probablement différents de composition. Au contraire, le carbone obtenu en faisant passer des vapeurs de chlorure de carbone, C^2Cl^4, ou de sulfure de carbone, à travers un tube rouge; celui que l'on obtient en chauffant le carbonate de soude avec le phosphore, celui que l'on extrait du carbure de bore, contiennent tous une quantité notable de véritable graphite.

Ainsi le carbone sortant des combinaisons hydrogénées est amorphe; le carbone sortant des combinaisons oxygénées ou de composés comparables à ces corps, contient du graphite.

Ces résultats sont comparables à ceux que l'on observe sur les divers états du soufre dégagé de ses combinaisons, tels que le soufre séparé des sulfures ou de l'hydrogène sulfuré, et celui que l'on obtient des hyposulfites et des composés thioniques, ou bien par l'action de l'acide nitrique à 110 degrés sur le soufre octaédrique.

Telles sont les différences principales des diverses variétés de carbone; elles présentent d'ailleurs un caractère commun, c'est de s'unir directement à l'oxygène et de former deux composés gazeux, l'oxyde de carbone et l'acide carbonique, composés que nous allons étudier dans le chapitre qui suit.

CHAPITRE II

COMBINAISONS BINAIRES DU CARBONE AVEC L'OXYGÈNE, LE SOUFRE ET L'AZOTE.

Les combinaisons les plus importantes que fournit le carbone sont les deux combinaisons qu'il forme avec l'oxygène : l'oxyde de carbone et l'acide carbonique. Ce sont celles en lesquelles viennent se résumer tous les dérivés du carbone, lorsqu'ils sont abandonnés aux influences les plus diverses ou soumis aux agents d'oxydation les plus variés. Ils prennent également naissance simultanément dans la combustion vive de toutes les variétés de carbone. L'un d'eux, l'acide carbonique, était connu des alchimistes, et Van Helmont l'avait dès lors identifié avec le gaz qui se dégage des cuves en fermentation ; la découverte du second ne remonte qu'à la fin du XVIIe siècle.

L'étude de ces deux composés se lie le plus souvent étroitement. Cependant nous allons essayer de les passer successivement en revue en commençant par le corps le moins oxygéné.

I. — Oxyde de carbone C^2O^2.

Le gaz oxyde de carbone a été découvert par Lassonne, et, en 1800, par Priestley (1), qui l'obtint en faisant rougir

(1) Lassonne, *Die Neuest. Endeckung in dem Chemie von Crell*, t. II, p. 144. — Priestley, *Chemische Annalen von Crell*, t. II, p. 356.

dans une cornue de l'oxyde de zinc avec du charbon en poudre, espérant trouver ainsi une preuve en faveur du phlogistique. Ce fut Woodhouse (1) qui reconnut sa véritable composition en constatant que, lorsqu'on fait passer du gaz carbonique sur du charbon dans un tube de fer rouge, celui-ci s'oxyde à ses dépens, et forme un gaz combustible particulier, qui résulte d'une combinaison de carbone avec moins d'oxygène qu'il n'y en a dans l'acide carbonique.

Les principales propriétés de l'oxyde de carbone ont été établies par Clément et Desormes (2), Cruikshanks, Guyton, etc.

On prépare l'oxyde de carbone par les divers moyens que nous venons d'énoncer et qui ont amené la découverte de ce gaz. On peut également l'obtenir en chauffant dans une cornue un mélange de carbonate de chaux et de charbon ou de fer. Ces différents procédés sont abandonnés. Pour obtenir l'oxyde de carbone, on traite par une douce chaleur un mélange de 1 partie d'acide oxalique hydraté $C^4H^2O^8 4HO$ et 6 à 8 parties d'acide sulfurique ordinaire (3). On peut remplacer l'acide oxalique par le bioxalate de potasse. L'acide oxalique se décompose en volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone et en eau :

$$C^4H^2O^8 = C^2O^2 + C^2O^4 + H^2O^2$$

On enlève facilement l'acide carbonique en faisant passer les gaz à travers une solution de soude caustique.

Le ferrocyanure de potassium (4), traité de même par 8 à 10 fois son poids d'acide sulfurique, donne de l'oxyde de car-

(1) Woodhouse, *Ann. de chimie*, t. XXVIII, p. 273. — *Annalen der Chem. von W. Gilbert*, t. IX, p. 90.

(2) Clément et Desormes, *Annalen von W. Gilbert*, t. IX, p. 42; *Ann. de chimie*, t. XXXIX, p. 26. — Guyton, *Ann. de chimie*, t. XXXIX, p. 18. — Cruikshanks, *Ann. de chimie*, t. XXXIX, p. 319.

(3) Dumas, *Ann. chim. et phys.*, 2e série, t. XXXIII, p. 110.

(4) Fownes, *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. XLVIII, p. 38.

bone exempt d'acide carbonique et qui ne contient que des traces d'acide cyanhydrique. L'acide formique et les formiates sont décomposés par l'acide sulfurique en eau et en oxyde de carbone pur (1). Ces réactions sont utilisées pour la préparation de l'oxyde de carbone.

Si l'on veut se procurer de l'oxyde de carbone pur et exempt de matière organique, il faut faire absorber ce gaz, produit par l'action de l'acide carbonique sur le charbon, par une solution acide de protochlorure de cuivre; le composé qui en résulte, chauffé avec précaution, abandonne le gaz oxyde de carbone pur (2).

L'oxyde de carbone est très-répandu : les plantes vertes en exhalent une certaine quantité (3); il se rencontre aussi dans les gaz occlus, dans certaines météorites (Graham, météorite de Lenarto) (4).

Les décharges obscures traversant l'oxyde de carbone y déterminent une contraction notable (5).

L'oxyde de carbone est un gaz permanent, incolore, sans odeur ni saveur, sans action sur les papiers colorés. Il est un peu plus léger que l'air; sa densité est de 0,957 d'après Cruickshanks, de 0,968 d'après M. Wrede. Il est fort peu soluble dans l'eau ; son coefficient d'absorption varie avec la température (6).

$$a = 0{,}032874 - 0{,}00081632t + 0{,}00001642t^2$$

Il est également peu soluble dans l'alcool (7); son coefficient d'absorption dans l'alcool, $a = 0{,}20443$, ne varie pas sensiblement avec la température.

(1) Liebig, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. XVII, p. 69.
(2) Leblanc, *Comptes rendus*, t. XXX.
(3) Boussingault, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. LXVI, p. 417.
(4) Mallet, *Chemical News*, t. XXV, p. 292.
(5) Andrews et Tait, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. LXII, p. 110.
(6) Bunsen, *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. XCIII, p. 1.
(7) Carius, *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. XCIV, p. 129.

Un litre d'oxyde de carbone dégage, en brûlant, 2,358 calories (1). D'après MM. Favre et Silbermann, 1 gramme de carbone du bois calciné, dégage, en passant à l'état d'oxyde de carbone, 2,480 calories, et 1 gramme d'oxyde de carbone en passant à l'état d'acide carbonique dégage 2,402 calories.

L'oxyde de carbone n'entretient pas la combustion; il est inflammable et brûle avec une belle flamme bleue en se transformant en un volume d'acide carbonique égal au sien. La combinaison d'un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène se fait avec explosion au contact d'une flamme ou en présence du noir de platine.

L'oxyde de carbone est un agent très-vénéneux (2). Cela tient à ce qu'il forme une combinaison avec la matière rouge des globules du sang, dans laquelle l'oxyde de carbone est très-incomplétement déplacé par l'oxygène (3); l'hématose cesse donc de se faire.

Sous l'influence d'une très-haute température, l'oxyde de carbone peut se résoudre en ses éléments, carbone et oxygène; une partie de l'oxygène formé se portant sur une autre partie d'oxyde de carbone le transforme en gaz carbonique; en un mot, l'oxyde de carbone se dissocie en ses éléments. On réalise cette expérience en faisant passer du gaz oxyde de carbone pur, de 4 à 6 litres par heure, à travers un tube de porcelaine, à l'intérieur duquel est placé un second tube en laiton, maintenu froid par un courant d'eau. L'appareil est porté à une très-haute température. On constate la formation de l'acide carbonique en l'absorbant par de l'eau de baryte. Le charbon se dépose toujours à la paroi inférieure du tube de laiton (4).

(1) Grassi, *Journ. de pharm.*, t. VIII, p. 175. — Favre et Silbermann, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. XXXIV, p. 403.

(2) Leblanc, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. V, p. 223.

(3) Claude Bernard, *Leçons sur les effets des substances toxiques*. Paris, 1857. — Hoppe Seyler, *Virchow's Arch.*, t. XXIX, p. 1863.

(4) H. Sainte-Claire Deville, *Leçons faites à la Société chimique* en 1866, p. 315.

Un mélange, en proportions convenables, d'oxyde de carbone et d'oxygène se combine avec explosion quand on l'enflamme ou qu'on y fait passer l'étincelle électrique; l'explosion cesse d'avoir lieu par l'étincelle, d'après Dalton, dans un mélange des deux gaz, renfermant moins d'un cinquième ou plus des quatorze quinzièmes de son volume d'oxyde de carbone. Ces limites varient un peu avec l'intensité de l'étincelle (1).

En outre, et pour un même mélange limite, la combustion est tantôt complète, tantôt incomplète. Par exemple, un mélange renfermant :

Oxyde de carbone........	18,6
Oxygène................	81,4,

a brûlé avec flamme, tout l'oxyde de carbone étant transformé en acide carbonique, tandis que dans un autre la proportion d'acide carbonique formé n'a atteint que 10,0. Les mêmes résultats s'observent avec les mélanges limites où l'oxyde de carbone domine; ou bien encore l'oxyde de carbone et l'oxygène étant en présence d'un excès d'acide carbonique. Les variations sont dues à l'action réfrigérante du gaz en excès.

Dans tous les mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène situés au delà de la limite d'explosion, la combinaison a lieu sous l'influence d'un courant prolongé d'étincelles, quel que soit l'excès de l'oxygène ou de l'oxyde de carbone. L'action est plus rapide quand c'est l'oxygène qui est en excès; elle est terminée après cinq minutes.

Ces divers résultats fournissent « les types d'une action » progressive, qui tend vers une combinaison totale, dans » les systèmes homogènes. »

Le fait a été vérifié d'une manière plus complète en fai-

(1) Berthelot, *Bull. Soc. chim.* Paris, t. XXIII, p. 99.

sant agir l'étincelle sur des mélanges d'acide carbonique et d'oxygène, ou d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, dont la composition est voisine de celle des systèmes correspondant à la limite de combustion explosive. La proportion d'acide carbonique ne varie pas.

Pour terminer ce qui a trait à l'action de l'oxygène sur l'oxyde de carbone, il est nécessaire de parler de l'action de l'étincelle sur l'acide carbonique pur.

Il y a longtemps que l'on a observé la décomposition de l'acide carbonique par l'électricité (1); mais la nature des gaz fut méconnue, et cette expérience fut invoquée comme une preuve de l'existence de l'hydrogène dans le charbon.

Le gaz carbonique, traversé par une série d'étincelles, se décompose rapidement. La décomposition atteint un certain terme, puis elle rétrograde, augmente de nouveau, et ainsi de suite, sans tendre vers aucune limite fixe (2).

Les termes extrêmes entre lesquels oscille la décomposition ne présentent eux-mêmes rien de constant; ils dépendent de la longueur et de l'intensité des étincelles. D'après MM. Buff et Hoffmann, la recombinaison se ferait quelquefois avec explosion.

L'influence de la chaleur seule sur le gaz carbonique produit des phénomènes analogues : il y a séparation, dissociation d'une portion de ce gaz en ses éléments, oxygène et oxyde de carbone. Pour cela, on prend un tube de porcelaine dans lequel on en fait entrer un autre plus étroit et rempli de fragments de porcelaine. Cet appareil est maintenu à une température de 1300 degrés environ; il est traversé par un courant de gaz carbonique pur; les gaz produits sont

(1) Monge et Van Marum, *Air*, *Encyclop. méthod.*, p. 750, 1789. — Van Marum et Landriani, *Ann. chim.*, t. II, p. 276. — Berthollet, Vaudermonde, *ibid.*, t. VII, p. 71. — W. Henry, *Philosoph. Transact.*, p. 202, 1800.

(2) Buff et Hoffmann, *Quarterly Journal of Chem. Soc.*, t. XII, p. 282. — Berthelot, *Bull. Soc. chim.*, t. XXIII, p. 100.

recueillis sur une cuve en porcelaine pleine de potasse, et dans de longs tubes également remplis de potasse. Quand l'appareil est bien chaud, l'acide carbonique, qui s'en échappe avec une vitesse de $7^l,83$ à l'heure, cesse d'être entièrement absorbé, et l'on recueille de 20 à 30 centimètres cubes de gaz fortement explosif dont la composition est constante, et qui renferme : oxygène, 30 ; oxyde de carbone, 62,3 ; azote, 7,7 (1).

Lorsqu'un mélange intime d'oxyde de carbone et d'oxygène s'échappe d'un chalumeau par une ouverture de 5 millimètres carrés, sous une pression de 10 à 18 millimètres d'eau, on obtient une flamme de 70 à 100 millimètres de hauteur, et composée de deux cônes ayant tous deux pour base la section du cône. En puisant le gaz dans l'intérieur de la flamme au moyen d'un appareil que M. Deville appelle tube chaud et froid, on reconnaît que la proportion de gaz non combinés est de plus en plus grande, depuis le sommet du cône extérieur, où elle est presque nulle, jusqu'au sommet du cône intérieur, où elle atteint son maximum. Or, on observe que la température de la flamme augmente de la même façon en chacun des points correspondants du sommet du cône extérieur, en descendant vers le sommet du cône intérieur.

Ce phénomène est un corollaire de la dissociation de l'acide carbonique par la chaleur, la tension des gaz provenant de sa décomposition augmentant dans la masse totale à mesure que la température elle-même s'accroît. On peut donc établir des relations entre la température produite et la quantité des gaz qui ne prennent pas part à la combinaison à ces hautes températures (2).

Les températures produites par la combustion de deux volumes CO et un volume O démontrent qu'un tiers seulement, ou exactement $\frac{1}{3,015}$ du gaz oxyde de carbone, subis-

(1) Deville, *Leçons faites à la Société chimique*, 1866, p. 313 et p. 297.
(2) Deville, *Leçons faites à la Soc. chim.* Paris, 1866, p. 291.

sent la combustion, les deux autres tiers perdant la propriété de se combiner avec l'oxygène à ces hautes températures.

Quand le mélange tonnant (1) est délayé dans un gaz inerte ou dans un excès de l'un des gaz, en proportion croissante de 0v,68 à 3v,16, la température produite varie successivement de 2471 degrés à 1146, et, pour toutes les températures comprises entre ces deux limites, la moitié de l'oxyde de carbone subit la combustion; au delà, la proportion d'oxyde de carbone brûlé change subitement. M. Bunsen en conclut que la combustion d'un mélange homogène d'un gaz combustible se fait par sauts brusques.

L'action de l'oxyde de carbone sur l'hydrogène est encore plus complexe; en effet, il peut se former de l'eau et de l'acide carbonique, et du carbone mis à nu. Si dans le mélange des deux gaz on introduit un fragment de potasse humide pour absorber l'eau et l'acide carbonique, on observe, après avoir fait passer de fortes étincelles pendant plus de dix heures, la formation d'une petite quantité d'acétylène (2).

Lorsqu'au contraire on introduit au préalable une notable quantité d'eau en vapeur dans le mélange gazeux, maintenu à 100 degrés, on n'observe plus la formation d'acétylène, ce qui simplifie les systèmes gazeux correspondants.

M. Bunsen a étudié le partage de l'oxygène entre le carbone et l'hydrogène dans des mélanges explosifs formés d'oxyde de carbone et de gaz tonnant préparé par électrolyse; il a reconnu ainsi que le partage de l'oxygène entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone (3) se fait suivant des rapports très-simples, que ces rapports ne varient pas proportionnellement aux produits de leurs masses et de leurs affinités respectives, mais, au contraire, par sauts brusques :

(1) Bunsen, *Ann. de Poggendorff*, t. CXXXI, p. 161.

(2) Berthelot, *Ann. chim. et phys.*, 4e série, t. IX, p. 420.

(3) Bunsen, *Recherches sur l'affinité chimique*, *Annalen der Chem. und Pharm.*, 2e série, t. IX, p. 127, et *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. XXXVIII, p. 344.

c'est-à-dire que, dans tous les cas, la masse de l'un des corps peut être augmentée jusqu'à une certaine limite, sans que le rapport atomique des combinaisons soit modifié. Au delà de cette limite, le changement se fait brusquement, mais toujours suivant des nombres rationnels très-simples. Les rapports observés par M. Bunsen correspondent à cinq hydrates d'acide carbonique :

$$HO2CO^2; HO.CO^2; 2HO.CO^2; 3HO.CO^2; 4HO.CO^2.$$

Au lieu d'opérer par réaction brusque, on peut opérer par réaction progressive; en effet, à tout mélange explosif d'oxygène, d'hydrogène et d'oxyde de carbone, correspondent une infinité de systèmes équivalents formés de vapeur d'eau, d'acide carbonique, d'hydrogène et d'oxyde de carbone. On réalise cette expérience en faisant passer les étincelles dans un mélange gazeux maintenu à 100 degrés, et formé d'hydrogène, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. L'équilibre produit par l'action d'une série prolongée d'étincelles est précisément le même que l'équilibre produit par une combustion subite et explosive du système équivalent (1).

Les proportions d'acide carbonique et de vapeur d'eau qui restent non détruites sont les mêmes pour des mélanges primitifs de composition voisine; elles changent brusquement, une fois la composition limite atteinte, pour donner une seconde proportion également exprimée par des nombres simples.

Quand on fait agir la vapeur d'eau sur du charbon au rouge, il se produit un mélange gazeux dont la composition est exprimée par des chiffres correspondant à l'un des équilibres variables obtenus précédemment. Ce gaz, composé d'oxyde de carbone, de vapeur d'eau, d'acide carbonique et de traces d'hydrure de méthyle (2), a été utilisé, après épura-

(1) Berthelot, *Bulletin Soc. chim.*, t. XIII, p. 105.

(2) Clément et Desormes. *Ann. de chimie*, t. XXXIX, p. 26. — Bunsen, *Annalen*

tion, pour l'éclairage, en le rendant lumineux, soit en le carburant, soit en plaçant dans la flamme des toiles métalliques formées de fils de platine.

L'oxyde de carbone attaque au rouge le potassium en formant des composés très-complexes (1).

Le produit de la réaction renferme une très-notable proportion d'acétylure de potassium (2). C'est la présence de cet acétylure de potassium qui détermine les violentes explosions que l'on obtient en plongeant dans l'eau le produit de la réaction de l'oxyde de carbone.

Le fer pur (3), chauffé en présence d'un courant gazeux d'oxyde de carbone, le carbure. Dès la température de 400 degrés, on voit les aiguilles métalliques se recouvrir d'un enduit de matière noire charbonneuse, mais cependant entièrement attirable par l'aimant. La proportion de cet enduit est très-faible quand on opère avec de l'oxyde de carbone pur ; elle est bien plus considérable et l'on obtient d'abondants flocons de cette matière, quand le gaz renferme déjà une certaine proportion de gaz carbonique. L'oxygène mis à nu se combine en partie avec le fer et en partie avec l'oxyde de carbone. Le carbone qui se sépare de cette espèce d'acier ou de fonte par l'action de l'acide chlorhydrique, est du carbone amorphe, presque entièrement soluble à froid dans les mélanges oxydants. Au contraire, l'oxyde de carbone est un agent de réduction très-énergique qui enlève l'oxygène aux oxydes et aux carbonates ; c'est par son action à haute température que l'on prépare le plus grand nombre des métaux connus. Dans

der Chem. und Pharm., 2e série, t. IX, p. 143. — Sellique, Gillard, *Dictionn. de chim. de Wurtz*, t. I, 2, p. 1551. — Sainte-Claire Deville et Debray, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. LXI, p. 135.

(1) Woillez et Berzelius, *Ann. de Poggendorff*, t. IV, p. 31. — Liebig, *Ann. de Poggendorff*, t. XXXIII, p. 90. — Brodie, *Quarterly Journ. of Chemic. Society*, t. XII, p. 269. — Lerch, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXXIV, p. 20.

(2) Berthelot, *Ann. chim. et phys.*, 4e série, t. IX, p. 407.

(3) Gruner, *Ann. chim. et phys.*, 4e série, t. XXVI, p. 5.

la grande industrie et principalement dans les industries métallurgiques, on remplace souvent aujourd'hui le charbon par l'oxyde de carbone et comme agent réducteur et comme agent producteur de chaleur (fours Siemens) (1). A la température rouge il transforme l'oxyde de fer en acier (2). La réduction est presque totale dès 400 degrés; en même temps le gaz se dédouble en carbone et acide carbonique; cependant, à partir d'un certain moment, lorsque le fer est presque entièrement métallique, le dédoublement de l'oxyde de carbone devient, sinon nul, au moins presque insignifiant. Le fer carburé produit renferme toujours une faible proportion d'oxygène combiné.

L'oxyde de carbone se combine directement avec le chlore sous l'influence de la lumière (3) ou par l'action du perchlorure d'antimoine. Le composé formé est un liquide volatil à + 8 degrés, le gaz phosgène $C^2O^2Cl^2$.

L'oxyde de carbone est absorbé en quantité considérable par une solution de protochlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique; la température ne s'élève que très-peu pendant la dissolution. L'ébullition et le vide complet en chassent le gaz (4). Dans de certaines conditions on obtient ainsi une combinaison cristallisée. Cette propriété est utilisée dans l'analyse des gaz pour reconnaître et doser l'oxyde de carbone.

Lorsqu'on fait agir à la fois l'oxyde de carbone sur la mousse de platine transformée en protochlorure de platine par un courant de chlore à la température de 260 degrés, on

(1) Ebelmen, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. V, p. 143.

(2) Gruner, *loc. cit.* — Stamner, *Ann. de Poggendorff*, t. LXXXII, p. 136. — Caron, *Comptes rendus*, t. LIX, p. 333. — Margueritte, *Ann. chim. et phys.*, 4e série, t. XXVI, p. 55. — Bell, *Journ. Soc. chim. Londres*, juin 1869.

(3) Davy, *Philosoph. Transact.*, 1812, p. 144. — Hoffmann, *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXX, p. 139.

(4) Leblanc, *Comptes rendus*, t. XXX, p. 483. — Berthelot, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. XLVI, p. 488.

voit l'oxyde de carbone s'absorber, et l'on obtient un sublimé d'aiguilles jaunes dont la composition répond à la formule $C^6O^6Pt^4Cl^4$. Ce composé se détruit par la chaleur en formant un nouveau corps $C^2O^2Pt^2Cl^2$ (1) ; il se forme également d'autres composés analogues renfermant du platine combiné.

L'oxyde de carbone passant au rouge sombre sur la chaux sodée est détruit avec formation partielle d'acide carbonique. L'action de la potasse aqueuse concentrée (2), à froid ou à 100 degrés, est toute différente : l'oxyde de carbone, dans ces conditions, est absorbé très-lentement à froid ; au bout de quatre mois, l'absorption n'est encore que des 4 cinquièmes d'un volume donné d'oxyde de carbone : à 100 degrés l'absorption est presque totale après 70 heures, à 200 degrés elle est terminée en 10 heures. Dans tous les cas l'oxyde de carbone se fixe sur la potasse en donnant naissance à un acide organique, l'acide formique, qui reste combiné avec la potasse :

$$C^2O^2 + KHO^2 = C^2HKO^4.$$

L'absorption est facilitée par la présence d'alcool, d'esprit de bois, d'alcool amylique ; la glycérine retarde la combinaison ; les éthers composés sont sans action marquée, la combinaison s'effectue également quand on remplace la potasse par la soude ou la baryte.

L'oxyde de carbone est également absorbé à 100 degrés par l'éthylate de sodium préparé au moyen de l'alcool absolu et du sodium. Les produits sont différents de ceux que l'on observe avec la potasse alcoolique ; il se forme une petite

(1) Schutzenberger, *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 483 ; t. XIV, p. 17.

(2) Berthelot, *Ann. chim. et phys.*, 3ᵉ série, t. XLVI, p. 479 ; — *ibid.*, 3ᵉ série, t. LXI, p. 463 ; — *ibid.*, 4ᵉ série, t. XXX, p. 139. — Hagemann, *Deutsche chemisch. Gesells.*, t. IV, p. 877.

quantité de propionate de sodium, homologue du formiate :

$$C^2O^2 + C^4H^5NaO^2 = C^6H^5NaO^4.$$

Mais la majeure partie est composée par un acide isomérique, soluble dans l'alcool, et qui, traité par un acide, se résout en alcool et acide formique.

L'éthylate de baryum ne fournit que de l'éthylformiate, sans propionate. Enfin l'oxyde de carbone est absorbé à 100 degrés par le sodium éthyle avec formation de propione (1) qui, par oxydation, donne de l'acide propionique.

Telles sont les propriétés les plus saillantes de l'oxyde de carbone : dans cet exposé, on a été obligé de donner simultanément un grand nombre de caractères propres à l'acide carbonique ; cela permettra d'abréger l'histoire de ce dernier composé.

II. — Gaz carbonique C^2O^4.

L'existence du gaz carbonique comme principe particulier n'est établie que depuis le XVIIe siècle. C'est Van Helmont qui le premier le distingua sous le nom de gaz sylvestre, et reconnut qu'il se produit par la combustion du charbon ainsi que par l'action des acides sur les calcaires ; il en admit également la présence dans l'air des cuves en fermentation. Plus tard Black (2), Cavendish, Bergmann, Priestley, précisèrent nos connaissances sur le gaz carbonique ; et Lavoisier, en 1775, reconnut que ce corps renfermait du carbone et de l'oxygène, 28 de carbone et 72 d'oxygène.

Le gaz carbonique est un des corps les plus répandus dans la nature ; il existe en petite proportion dans l'atmosphère (3) :

(1) Vauklin, *Philosoph. Magazine*, t. XXXI, p. 505.

(2) Black, *Medical and Philosoph. comm. Soc. Edinburgh.* — Bergmann, *Opusc.*, t. I, p. 1. — Priestley, *Experim. and Observ. on diff. kinds of air*, t. I, p. 43. — Lavoisier, *Mém. Acad. sciences pour* 1781.

(3) Th. Saussure, *Ann. de chim. et phys.*, 2e série, t. II, p. 199 ; t. XXXVIII, p. 411 ; t. XLIV, p. 45. — Truchot, *Comptes rendus*, 1873, 2e semestre.

il se produit par la combustion de toutes les matières organiques ou carbonées, ainsi que par la fermentation ou la putréfaction; les volcans en dégagent continuellement des torrents dans l'atmosphère. On le trouve en dissolution dans toutes les eaux potables et surtout dans certaines eaux minérales (1). Les animaux l'exhalent en grande abondance, et cet acide carbonique s'accumulant dans des espaces restreints rend l'air de ces enceintes peu propre à entretenir la respiration (2).

Le gaz carbonique se prépare en versant de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique étendu d'eau, sur du marbre ou de la craie ; en grand on l'obtient par la combustion complète du carbone ou des gaz carbonés qui s'en dégagent.

Le gaz carbonique est incolore, à peu près inodore, il possède une saveur aigrelette, il éteint les corps en ignition, il est impropre à la respiration ; une atmosphère est irrespirable quand l'échange ne peut plus se faire entre l'acide carbonique retenu par le sang et celui des gaz contenus dans les poumons. Sa densité est plus grande que celle de l'air ; elle est de 1,524 d'après le plus grand nombre des observateurs. Son pouvoir réfringent est, selon Dulong, de 1,526. Le gaz carbonique est soluble dans l'eau ; son coefficient d'absorption à la pression normale est exprimé par la relation (3)

$$a = 1,7967 - 0,07761t + 0,016424t^2.$$

Il se dissout également dans l'alcool ; son coefficient d'absorption est (4)

$$a = 4,32955 - 0,09395t + 0,00124t^2 \ (7) ;$$

ces quantités varient avec la pression (5).

(1) Berzelius, *Ann. chim. et phys.*, 2e série, t. XXVIII, p. 366.
(2) Leblanc, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. V, p. 223.
(3) Bunsen, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. XCIII, p. 503.
(4) Carius, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. XCIV, p. 129.
(5) De Kamkoff et Longuinine, *Ann. chim. et phys.*, 4e série, t. XI, p. 412.

La densité de l'acide carbonique n'est pas rigoureusement proportionnelle à la pression, si ce n'est entre des limites très-rapprochées. Le coefficient de dilatation entre 0° et 100 degrés est de 0,3719, d'après M. Regnault.

Le gaz carbonique peut être obtenu à l'état liquide ou solide (1).

Il se liquéfie sous une pression de 36 atmosphères à 0°; à — 10 degrés une pression de 27 atmosphères et à — 30 une pression de 18 atmosphères opèrent sa liquéfaction. Les pressions nécessaires pour liquéfier le gaz carbonique peuvent être obtenues soit en faisant dégager dans des espaces clos le gaz de l'une de ses combinaisons salines, soit en déterminant la compression dans un espace limité par la dilatation du mercure : ce procédé n'offre aucun danger d'explosion.

Il se liquéfie facilement, surtout à l'aide d'une faible pression, quand on lui fait traverser une enceinte refroidie par l'évaporation dans le vide de l'ammoniaque liquide; la température atteint dans ce cas — 81 degrés et même — 89 degrés. Au-dessus de 0° la liquéfaction ne s'opère plus qu'à l'aide de pressions énormes, 60 atmosphères environ à + 20 degrés; et l'opération n'est pas sans danger.

Le gaz carbonique liquéfié est incolore, très-mobile, soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, les pétroles, l'essence de térébenthine, le sulfure de carbone; il ne se dissout pas dans l'eau.

Les mélanges d'acide carbonique liquide et d'éther produisent par leur évaporation les plus grands froids que l'on ait obtenus.

Le gaz liquéfié a une densité très-variable avec la tempé-

(1) Faraday, *Philosoph. Transact.*, 1823, p. 160. — Niemann, *Arch. de Brandes*, t. XXXVI, p. 175. — Thilorier, *Ann. chim. et phys.*, 2e série, t. LX, p. 427. — Mitchell, *Ann. der Chim. und Pharm.*, t. XXXVII, p. 354. — Berthelot, *Ann. chim. et phys.* (O), t. LXXX, p. 237. — Mareska et Donny, *Mém. sav. étrangers Bruxelles*, t. XVIII, p. 1. — Natterer, *Journ. für prakt. Chem.*, t. XXXV, p. 169. — Loir et Drion, *Comptes rendus*, t. LII, p. 748.

ture; à 0° elle est de 0,83, et varie de 0,90 à 0,60 de — 20 degrés à + 30 degrés centigrades.

La dilatation du gaz liquéfié est plus considérable (Thilorier) que celle du gaz lui-même; de 0° à + 39 degrés son volume s'augmente de 20 divisions à 29; sa dilatation est quatre fois plus grande que celle de l'air dans les mêmes limites de température. Le gaz carbonique liquéfié entre en ébullition à — 78 degrés. Par l'évaporation rapide, le gaz carbonique liquéfié se refroidit assez pour se solidifier; il se présente ordinairement alors sous l'aspect d'une neige blanche et quelquefois sous forme de cristaux transparents, d'apparence cubique, et que l'on a peine à tenir entre les doigts, comme s'ils étaient entourés d'une substance onctueuse; on n'éprouve pas immédiatement une sensation de froid ou de brûlure.

Au contraire, quand on parvient à maintenir longtemps cet acide solide en contact avec la peau, ou bien quand on touche un mélange d'éther et de gaz liquéfié, on éprouve un violent sentiment de brûlure, et le derme est désorganisé (1).

Les propriétés du gaz liquéfié ont été étudiées par M. Gore (2). C'est un corps essentiellement isolant, il arrête le courant d'une batterie de 40 éléments Smée, et l'étincelle produite par la machine de Ruhmkorff a peine à jaillir entre les électrodes. Ces expériences exigent des précautions méticuleuses pour se mettre à l'abri des explosions.

C'est un corps essentiellement inactif. Les corps suivants: charbon de bois, acide phosphorique, phosphure d'hydrogène solide, soufre, sélénium, sulfure de phosphore, phosphure de calcium, aluminium, acide arsénique, azotate d'argent, acides oxalique, benzoïque, paraffine, extrait sec de tournesol, etc., demeurent plusieurs semaines en contact

(1) Boussingault, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. XLIV, p. 204.

(2) Gore, *Proceedings of the Royal Society*, t. XI, p. 85; *Journ. of Chemic. Society*, t. XV, p. 163. — Cailletet, *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1271.

avec lui sans altération. Les corps suivants s'y dissolvent en quantités plus ou moins considérables : acide borique anhydre, phosphore blanc, iode, iodure de phosphore, gaz chlorhydrique, perchlorure de phosphore, bromures d'arsenic et d'antimoine, naphtaline, camphre, etc.

Les sulfates de fer et de cuivre s'y déshydratent rapidement ; enfin les métaux alcalins, potassium et sodium, qui seuls semblent avoir une action chimique, s'y recouvrent d'une couche d'alcali caustique.

Le gaz carbonique est décomposé par l'étincelle électrique ou par une grande élévation de température. Il se décompose lentement par l'action des décharges obscures (1), en oxygène et oxyde de carbone. Lorsqu'on le fait passer sur du charbon au rouge, il l'attaque et fournit un volume d'oxyde de carbone double du sien. Cette action est accompagnée d'une absorption de chaleur considérable (2). C'est à cette action qu'est due dans les hauts fourneaux la brusque diminution de température que l'on observe un peu au-dessus de la tuyère.

Le gaz carbonique à une haute température oxyde les métaux, avec production d'oxyde de carbone (3) ; l'action s'arrête rapidement, une proportion notable d'acide carbonique restant inaltérée ou se trouvant régénérée ; le potassium et le sodium chauffés s'enflamment dans l'acide carbonique ; au contraire, le cuivre très-pur serait sans action appréciable sur ce gaz (4).

L'acide carbonique dissous dans l'eau colore le tournesol bleu en rouge vineux ; le gaz sec est sans action. La potasse caustique, l'eau de chaux, absorbent l'acide carbonique, mais,

(1) Andrews et Tait, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. LXII, p. 110.

(2) Ebelmen, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. V, p. 160. — Dumas, *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 511.

(3) Despretz, *Ann. chim. et phys.*, 2e série, t. XLIII, p. 222.

(4) Perrot, *Rép. de chim. pure*, t. 1, p. 215.

d'après Kolb, ce gaz est sans action sur la chaux, la potasse, la soude anhydres, ou même sur leurs hydrates (1).

Il se forme de l'acide oxalique quand on chauffe de l'amalgame de potassium renfermant 2 pour 100 de potassium dans du gaz carbonique sec, jusqu'à la température d'ébullition du mercure ; le même acide prend naissance quand on fait passer du gaz sec à travers un mélange de sable et de sodium maintenu à 360 degrés (2).

Le phosphore et le bore en présence d'un alcali enlèvent, à la chaleur rouge, tout l'oxygène de l'acide carbonique; le charbon que l'on obtient renferme du graphite.

En résumé, le gaz carbonique est un composé très-stable, qui ne cède que très-difficilement son oxygène aux réactifs. C'est d'après sa composition qu'a été fixé l'équivalent du carbone.

III. — Détermination de l'équivalent du carbone.

La détermination exacte de l'équivalent du carbone est d'une importance capitale. La première détermination est de Lavoisier (3), qui avait donné pour rapport des quantités de carbone et d'oxygène combinés dans l'acide carbonique gazeux, les nombres C = 28, O = 72. Mais depuis, dans les recherches plus récentes, on avait adopté pour nombres proportionnels du carbone les nombres C = 6,13 (B.) ou C = 6,0683 (Li. et R.), et O = 8. Mais, en se servant de ces derniers nombres pour la détermination de la formule des substances complexes, M. Dumas a reconnu certaines circonstances inexplicables; ainsi, pour les carbures d'hydrogène condensés,

(1) Kolb, *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 861.

(2) Dreschel, *Zeitschrift für Chemie*, nouvelle série, t. IV, p. 120; *Journal of the Chim. Society*, 2e série, t. VI, p. 121.

(3) Lavoisier, *Mém. Acad. sciences*, 1781. — Berzelius, *Ann. de Poggendorff*, t. XLVII, p. 199; *Ann. der Ch. und Pharm.*, t. XXX, p. 241; Liebig et Redtenbacher, *Ann. der Ch. und Pharm.*, t. XXXVIII, p. 113.

on trouvait, pour la somme des éléments calculés pour 100 parties d'après la formule, des nombres supérieurs à 100. Pour la naphtaline, on trouvait 95,5 de carbone et 6,1 d'hydrogène (1).

Ces écarts pouvaient tenir : 1° soit à la méthode d'analyse, qui aurait été vicieuse; 2° soit à l'analyse de l'eau, qui aurait été inexacte; 3° soit enfin à celle de l'acide carbonique.

MM. Dumas et Stas ont écarté les deux premières objections par des observations toutes concordantes et d'accord avec celles des précédents observateurs. Pour vérifier le véritable équivalent du carbone, ils ont transformé directement le carbone le plus pur en acide carbonique. Ils ont exécuté trois séries d'expériences : 1° avec le graphite naturel purifié au moyen de la potasse, de l'eau régale, puis du chlore au rouge blanc pendant douze heures; 2° avec le graphite de la fonte purifié de la même façon; 3° avec le diamant.

Tous les échantillons de graphite ou de diamant ont laissé une petite quantité de cendres dont il a été tenu compte.

La combustion du graphite a été exécutée d'abord au moyen de l'oxyde de cuivre, et dans un tube de verre vert très-réfractaire, de 1 mètre de long.

La combustion du diamant, puis du graphite, a été exécutée dans un courant d'oxygène pur; le diamant était placé dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. Pour éviter toute production d'oxyde de carbone, dans la partie libre du tube en porcelaine, on mettait du cuivre en tournure, qui fut oxydé au rouge par un courant d'oxygène, prolongé pendant seize heures.

Quand il s'est agi du diamant, les gaz sortant du tube de porcelaine traversaient encore un long tube de verre vert plein d'oxyde de cuivre. Voici les chiffres (moyenne de cinq

(1) Dumas et Stas, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. 1, p. 5.

analyses concordantes pour chaque série) résultant de ces analyses :

Graphite naturel.....	Oxygène.	8000	Carbone	2999
Graphite de la fonte..	—	8000	—	2999,3
Diamant...........	—	8000	—	3000,2

On peut donc affirmer que dans l'acide carbonique l'oxygène et le carbone sont combinés dans le rapport de 8 à 3. Ces résultats ont été vérifiés depuis (1). MM. Erdmann et Marchand ont trouvé la valeur moyenne $C = 6{,}002$ comme nombre proportionnel du carbone, et les anomalies constatées dans les formules des composés organiques complexes ont disparu.

IV. — **Sulfure de carbone** C^2S^4.

Le sulfure de carbone a été obtenu tout d'abord, en 1796, par Lampadius, en distillant une tourbe renfermant de la pyrite de fer (2). Il a été préparé depuis en traitant le carbone au rouge par le soufre en vapeur (3). C'est le procédé actuellement usité.

L'influence de la température est considérable (4) sur sa production : au rouge sombre, 5 grammes de charbon ont donné 17 grammes de sulfure de carbone; au rouge, $6^{gr},3$ de charbon ont donné 29 grammes; au rouge vif, $7^{gr},5$ n'ont donné que 19 grammes.

On purifie le sulfure de carbone en le mettant vingt-quatre

(1) Erdmann et Marchand, *Journ. für praktische Chemie*, t. XXIII, p. 159.

(2) Lampadius, *Gehlen's N. Allgem. Journ. Chem.*, t. II, p. 192.

(3) Clément et Desormes, *Ann. de chim.*, t. XLII, p. 134. — Vauquelin et Robiquet, *Ann. de chim.*, t. LXI, p. 145. — Berthollet, Thenard et Vauquelin, *ibid.*, t. LXXXIII, p. 252.—Berzelius et Marcet, *Journ. für Ch. und Ph. von Schweigger*, t. IX, p. 284. — Berzelius, *Ann. der Phys. von Gilbert*, t. XLVIII, p. 177 ; *Ann. de Poggendorff*, t. VI, p. 144.— Zeise, *Journ. für Ch. von Schweigger*, t. XXXVI, p. 1 ; t. XLI, pp. 98 et 170 ; t. XLIII, p. 160. — Couerbe, *Ann. chim. et phys.*, t. LXI, p. 225.

(4) Sidot, *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1303.

heures en contact avec 5 millièmes de son poids de sublimé corrosif bien pulvérisé, en agitant de temps en temps; on ajoute ensuite 2 pour 100 d'un corps gras inodore, et on distille (1). On le purifie également en l'abandonnant au contact du cuivre réduit.

Le sulfure de carbone est un liquide plus lourd que l'eau, incolore, très-mobile, très-réfringent, d'une odeur éthérée désagréable. Son pouvoir réfringent est de 1,645; sa densité est de 1,293 à 0°, et de 1,271 à 15 degrés; il bout à 46°,6 (Gay-Lussac) à la pression ordinaire; il n'a pas été solidifié. Évaporé rapidement dans le vide, il produit un froid de — 60 degrés. Sa densité de vapeur est égale à 2,67.

Le sulfure de carbone dissout l'iode, le phosphore, le soufre, le camphre, etc. Il se mélange en toutes proportions avec l'alcool, et forme avec lui un mélange qui passe avec une composition constante pendant toute la distillation; il dissout les huiles essentielles, les huiles grasses, le caoutchouc. Il est insoluble dans l'eau, mais il communique néanmoins son odeur à ce liquide.

Le sulfure de carbone se colore en jaune à la lumière, avec formation d'une substance brune, insoluble, qui se décompose par distillation en soufre et charbon (2).

Il n'est pas décomposé même par un courant très-puissant, quand les électrodes sont inattaquables (3); au contraire, le faible courant produit par une lame de platine, entourée autour d'une feuille d'étain, le détruit en carbone et soufre, qui se combine avec l'étain.

Le sulfure de carbone appartient à la classe des composés formés avec absorption de chaleur à partir de leurs éléments. D'après MM. Favre et Silbermann, 1 gramme de

(1) Cloëz, *Oxydat. des matières grasses végétales*, 1866.

(2) Lœwe, *Sillim. Americ. Journ.*, nov. 1868, p. 363.

(3) Lapschin et Fichanowitsch, *Journ. de pharm.*, 3e série, t. LXI, p. 95. — Lionnet, *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 213. — Stein, *Journ. für prackt. Chemie*, t. CVI, p. 316.

sulfure de carbone dégage, en brûlant, 3400 calories, soit 258 500 pour un double équivalent C^2S^4; ce nombre dépasse de 24 500 calories les chaleurs de combustion réunies du soufre et du carbone. A la température à laquelle s'opère la réaction entre le soufre et le carbone, vers 1000 degrés, cet excès subsiste, et le calcul montre qu'il doit être voisin de 22 000 calories, résultat d'autant plus singulier que le sulfure de carbone ne possède pas les propriétés explosives des composés oxygénés du chlore; loin de là, il se forme par l'union directe de ses éléments. L'étude de la chaleur sur le sulfure de carbone présente un intérêt particulier. On voit que le sulfure de carbone, dirigé lentement à travers un tube de porcelaine rouge, s'y décompose en partie en soufre et en carbone métallique contenant du graphite. Cette décomposition commence aux températures auxquelles la combinaison du soufre et du carbone commence à s'effectuer. On établit facilement ce fait en préparant du sulfure de carbone, en faisant passer du soufre dans un tube de grès où l'on a placé du coke, et dans l'axe duquel on a placé un tube de porcelaine plus étroit échauffé par rayonnement du tube de grès extérieur, et que l'on fait traverser par des vapeurs de sulfure de carbone. Or, tandis que l'on observe la décomposition partielle du sulfure de carbone à l'intérieur, on constate la formation également partielle de ce corps dans le tube extérieur; en un mot, il y a équilibre entre le soufre, le carbone et le sulfure de carbone. Le sulfure de carbone forme, avec l'eau, un hydrate solide à — 13 degrés, se décomposant en fondant à — 3 degrés (1).

Chauffé en présence de l'air, il s'enflamme et brûle avec une flamme bleue en produisant des gaz sulfureux et carbonique; mêlé à l'oxygène, il produit en brûlant une forte détonation. Il est plus enflammable que l'éther, car un charbon

(1) Berthelot, *Ann. chim. et phys.*, 4e série, t. VI, p. 432; 3e série, t. XLVI, p. 490. — Duclaux, *Comptes rendus*, t. LXV, p. 1097.

rouge de feu qui, plongé dans l'éther, perd son éclat sans l'enflammer, suffit pour déterminer l'inflammation du sulfure de carbone (1). Un mélange de vapeurs de sulfure de carbone et de vapeurs nitreuses produit, quand on l'allume, une lumière bleue assez vive pour déterminer la combinaison explosive du chlore et de l'hydrogène.

Le sulfure de carbone est un des agents sulfurants les plus énergiques ; il transforme les oxydes en sulfures. La baryte, la chaux, la strontiane, donnent dans ces conditions un mélange de sulfure et de carbonate. Le sulfure de carbone chauffé avec de l'eau à 150 degrés se transforme en acide carbonique et hydrogène sulfuré (2). Les vapeurs de sulfure de carbone mélangées d'hydrogène sulfuré agissent au rouge sur le cuivre et donnent naissance à divers carbures d'hydrogène, principalement à de l'éthylène et de l'hydrure de méthylène (3) ou formène ; on peut remplacer l'hydrogène sulfuré par de la vapeur d'eau. On obtient une plus forte proportion de gaz oléfiant en faisant agir sur le fer au rouge un mélange de sulfure de carbone, d'hydrogène sulfuré et d'oxyde de carbone. L'acide iodhydrique le transforme au rouge en gaz des marais. Le sulfure de carbone agit souvent comme un agent réducteur ; c'est ainsi qu'il transforme la nitrobenzine en aniline, la nitronaphtaline en naphtylamine (4). Le chlore sec transforme le sulfure de carbone en tétrachlorure C^2Cl^4 (5). Le brome forme en présence de l'eau un composé qui renferme à la fois du carbone, du soufre, de l'oxygène et du brome.

Le sulfure de carbone s'unit aux alcalis fixes pour donner de véritables sels. En contact avec l'ammoniaque, il finit par se

(1) Berthelot, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. LI, p. 74.

(2) Schlagdenhauffen, *Journal de pharm.*, 3e série, t. XXIX, p. 401, et t. XXXIV, p. 175.

(3) Berthelot, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. LIII, p. 69.

(4) Schlagdenhauffen, *loc. cit.*

(5) Kolb, *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LIV, p. 148.

transformer en sulfocyanure en perdant les éléments de l'hydrogène sulfuré.

Le sulfure de carbone, par l'action de l'hydrogène naissant, se transforme en un composé (1) cristallisé $C^6H^6S^6$, le trisulfométhylène; l'anhydride sulfurique réagit régulièrement sur le sulfure de carbone à la température du bain-marie ; il s'établit un dégagement régulier d'oxysulfure de carbone et d'acide sulfureux (2) :

$$C^2S^4 + S^2O^6 = S^2O^4 + S^2 + C^2O^2S^2.$$

L'urée chauffée à 110 degrés avec le sulfure de carbone le décompose en produisant de l'oxysulfure de carbone (3). Ce composé prend également naissance dans l'action du sulfure de carbone sur l'oxamide et l'acétamide.

On a à plusieurs reprises annoncé la formation d'un sulfure de carbone C^2S^2 correspondant à l'oxyde de carbone (4). Les substances ainsi obtenues sont formées d'oxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré mélangés de vapeur de sulfure de carbone (5). Le protosulfure de carbone n'a pas été préparé jusqu'à ce jour.

De même les composés que l'on obtient en faisant agir le sulfure de carbone sur le sodium ou l'amalgame de sodium pâteux, paraissent avoir une composition plus complexe que celle de sulfures de carbone inférieurs (6) ; leur étude est encore très-incomplète.

(1) A. Girard, *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. C, p. 306.

(2) Armstrong, *Deutsche chemisch. Gesellschaft*, t. II, p. 712.

(3) Ladenburg, *Deutsche chem. Gesellschoft*, t. I, pp. 53 et 271.

(4) Baudrimont, *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 1000. — Persoz, *Introd. à l'étude de la chimie moléculaire*, p. 117, 1837.

(5) Berthelot, *l'Institut*, p. 353, 1859.

(6) Lœwe, *Zeitschrift für Chemie*, t. I, p. 722, et t. II, p. 173. — Lœwig et Hermann, *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXIX, p. 428. — Raab, *Zeitschrift für Chem.*, t. VI, p. 606.

V. — Cyanogène C^4Az^2.

Le cyanogène a été découvert par Gay-Lussac (1), qui l'a préparé en décomposant par la chaleur les cyanures de mercure, d'argent ou d'or.

Ce composé se rattache directement aux composés organiques quaternaires; on peut l'obtenir par la distillation sèche de l'oxamide ou de l'oxalate d'ammoniaque. Son histoire rentre donc dans le domaine de la chimie organique proprement dite.

En même temps que le cyanogène prend naissance, il se forme une substance solide amorphe brune qui présente la même composition, le paracyanogène. M. Troost et Hautefeuille (2) le préparent en chauffant le cyanure de mercure pendant 24 heures à 440 degrés et en faisant passer ensuite un courant de cyanogène dans l'appareil maintenu à 440 degrés pour entraîner le mercure. Le paracyanogène se transforme intégralement en cyanogène lorsqu'on le calcine dans un courant de gaz inerte.

Le cyanogène n'est pas un gaz permanent : il se liquéfie (3) sous une pression de plusieurs atmosphères, ou bien à — 25 ou — 30 degrés à la pression ordinaire. Il se solidifie à — 34 degrés. Le cyanogène liquide a une densité de 0,866 à 17 degrés; il conduit mal l'électricité.

Sous l'influence d'étincelles électriques le cyanogène gazeux se détruit en azote, qui occupe le même volume, et en un carbone contenant du graphite (4). Si l'on introduit dans le gaz une forte proportion d'hydrogène, il ne se sépare plus de carbone, mais il se produit de l'acide cyanhydrique.

(1) Gay-Lussac, *Ann. de chim.*, t. LXXVII, p. 128, t. XCV, p. 136.

(2) Troost et Hautefeuille, *Comptes rendus*, t. LXVI, pp. 735 et 795.

(3) Davy et Faraday, *Philosoph. Transact.*, 1823, p. 196. — Bunsen, *Poggendorff Annalen*, t. XLVI, p. 196.

(4) Andrews et Tait, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. LXII, p. 110.

L'hydrogène naissant transforme le cyanogène en éthylènediamine (1).

Le cyanogène brûle avec une flamme pourpre et se transforme en acide carbonique et azote. Le chlore et le cyanogène sec ne se combinent pas, même au soleil. Ils réagissent quand ils sont humides, et il se forme une huile lourde contenant en petite quantité un produit cristallisé peu soluble dans l'alcool et l'éther (2).

Le cyanogène se dissout aisément dans l'eau dans la proportion de 4 volumes et demi. Cette solution s'altère rapidement en donnant des produits très-complexes, parmi lesquels l'acide cyanhydrique, l'urée, l'acide oxalique (3) et une matière noire amorphe, acide azulmique.

Le cyanogène est absorbé par les solutions de potasse : il se transforme alors en cyanure et cyanate et probablement aussi en oxalate de potasse.

Le potassium chauffé dans une atmosphère de cyanogène s'y enflamme et forme du cyanure ; c'est la réaction inverse de celle qui donne naissance au cyanogène.

(1) Fairley, *Bull. Soc. chim.*, t. VI, p. 478.

(2) Sérullas, *Ann. chim. et phys.*, t. XXXV, p. 299.

(3) Wœhler, *Ann. de Poggendorff*, t. XV, p. 627.

CHAPITRE III

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'HYDROGÈNE, LE CHLORE ET LE BROME.

I. — **Hydrocarbures.**

Les combinaisons du carbone avec l'hydrogène sont fort nombreuses; leur importance est très-grande, et on peut les considérer comme formant la base de tous les composés organiques. En effet on peut les former en traitant ces matières par des moyens appropriés.

Ce sont eux qui servent à produire tous les autres principes. Formés de deux corps combustibles, ils se distinguent de tous les autres composés de l'hydrogène par leur neutralité. Leur nombre est très-considérable ainsi que la variété des rapports de leurs éléments. Les uns sont gazeux, les autres liquides et cristallisés, et leurs propriétés chimiques n'offrent pas moins de différences.

Beaucoup d'huiles essentielles sont formées exclusivement par des carbures d'hydrogène ou en renferment une notable proportion : telles sont les essences de térébenthine, de citron, de thym, de rose, etc. Les huiles de pétrole, le naphte, les produits de distillation de la houille, sont formés presque exclusivement par des mélanges d'un certain nombre de ces substances.

La plupart des essences hydrogénées chauffées avec l'acide phosphorique anhydre ou avec d'autres agents déshydratants, tels que l'acide sulfurique concentré, le chlorure de zinc, se

transforment en carbures d'hydrogène en perdant leur oxygène à l'état d'eau.

Enfin tous les composés organiques traités par des agents hydrogénants énergiques, tels que l'acide iodhydrique concentré et à température élevée, à 280 degrés, se transforment en composés binaires formés d'hydrogène et de carbone.

Les rapports les plus simples que l'on observe entre les poids du carbone et de l'hydrogène contenus dans ces composés sont représentés par les formules suivantes :

$$C^2H,\ C^2H^2,\ C^2H^3,\ C^2H^4.$$

Les composés les plus simples répondant à ces compositions sont : l'acétylène C^4H^2; l'éthylène C^4H^4; l'hydrure d'éthylène, C^4H^6 et le formène C^2H^4. On ne connaît pas de composé renfermant une plus forte proportion d'hydrogène combiné que celle renfermée dans le formène : c'est le terme de saturation du carbone par l'hydrogène.

Un grand nombre de chimistes expriment cette propriété en disant que l'atome de carbone C^2 est tétratomique, l'hydrogène étant considéré comme un élément simple monoatomique.

Au contraire, on connaît un très-grand nombre de composés dans lesquels le rapport du nombre d'équivalents de carbone à celui des équivalents d'hydrogène est inférieur à 2, et l'on peut presque dire que ce rapport passe par toutes les valeurs de 2 à 0. Ainsi, quand on examine les principaux produits de la distillation de la houille, à côté du formène on observe la benzine $C^{12}H^6$, la naphtaline $C^{20}H^8$, l'anthracène $C^{28}H^{10}$, dans lesquels la proportion centésimale d'hydrogène diminue, en même temps que le point d'ébullition s'élève ; le bitumène, carbure très-stable, ne renferme environ que 5 pour 100 d'hydrogène. Enfin le charbon de cornue doit être regardé lui-même comme une espèce de carbure d'hydrogène, car il renferme encore une proportion d'hydrogène qui atteint

plus de 1 pour 100, et par l'action de l'acide iodhydrique on peut le transformer en véritables carbures d'hydrogène. Il engendre ainsi une notable proportion de formène.

On a cherché à grouper les carbures d'hydrogène, d'après leur composition centésimale, en différentes séries qui réunissent ensemble des composés jouissant de propriétés voisines. Sous le rapport de la composition on peut distribuer les carbures en séries et en groupes : chaque série renfermant les termes homologues qui diffèrent les uns des autres par $n.\ C^2H^2$, chaque groupe comprenant les carbures renfermant un même nombre d'atomes de carbone.

La série qui comprend les carbures les plus riches en hydrogène est celle que l'on nomme série saturée : le premier terme est le formène, le second terme est l'hydrure d'éthylène. L'éthylène et ses homologues forment une série moins riche en hydrogène et dont tous les termes offrent la même composition centésimale. L'acétylène est le premier terme d'une troisième série. Dans les séries suivantes, les premiers termes, ceux contenant un petit nombre d'atomes de carbone sous un même volume de vapeur, manquent complétement. Pour les séries situées au delà de celle de l'acétylène, les premiers termes seraient formés par différentes variétés polymériques de carbone de plus en plus condensés ; cette hypothèse semble d'ailleurs être vérifiée, au moins en partie, par l'étude des propriétés des diverses variétés de carbone amorphe.

Le tableau suivant fait comprendre le principe de cette classification.

1re SÉRIE. Forménique.	2e SÉRIE. Éthylénique.	3e SÉRIE. Acétylénique.	4e SÉRIE. Camphénique.	5e SÉRIE. Benzénique.
1er Groupe. Formène...... C^2H^4				
2e — H d'éthylène... C^4H^6	Éthylène........ C^4H^4	Acétylène....... C^4H^2		
3e — H de propylène. C^6H^8	Propylène....... C^6H^6	Allylène........ C^6H^4		
4e — H de butylène.. C^8H^{10}	Butylène........ C^8H^8	Crotonylène..... C^8H^6		
5e — H d'amylène... $C^{10}H^{12}$	Amylène........ $C^{10}H^{10}$	Valérylène...... $C^{10}H^8$		
6e — H d'hexylène.. $C^{12}H^{14}$	Hexylène....... $C^{12}H^{12}$	Diallyle........ $C^{12}H^{12}$	....	Benzine....... $C^{12}H^6$
7e — H d'heptylène.. $C^{14}H^{16}$	....	....	....	Toluène....... $C^{14}H^8$
8e — H d'octylène... $C^{16}H^{18}$	Octylène....... $C^{16}H^{16}$	....	....	Xylène........ $C^{16}H^{10}$
9e —	....	....	....	Cumène....... $C^{18}H^{12}$
10e —	Décylène....... $C^{20}H^{20}$	....	Camphène..... $C^{20}H^{16}$	Cymène....... $C^{20}H^{14}$
16e — H d'éthalène... $C^{32}H^{34}$	Éthalène....... $C^{32}H^{32}$			

6e série (styrolénique).. Styrolène.......... $C^{16}H^8$.

8e série.............. Naphtaline.......... $C^{20}H^8$.

11e série (anthracénique). Anthracène et isomères. $C^{28}H^{10}$.

Le nombre des séries est bien plus considérable. C'est ainsi que l'on a la série du styrolène, celles de l'anthracène, du chrysène, etc. Dans chacune de ces séries le rapport du nombre d'équivalents d'hydrogène à celui du carbone va en diminuant pour le premier terme de chaque série; dans chaque série il passe par un certain nombre de valeurs comprises entre ce premier rapport et l'unité à mesure que les carbures deviennent plus compliqués, c'est-à-dire plus élevés dans la série.

Cette classification des carbures d'hydrogène ne représente pas seulement un groupement basé sur la composition centésimale, elle est la représentation des propriétés capitales des carbures d'hydrogène.

La première série comprend des corps qui ne peuvent, dans aucun cas, fixer d'éléments nouveaux ni former des composés polymères. De même que l'on ne peut obtenir de combinaisons renfermant une plus forte proportion d'hydrogène que le gaz des marais C^2H^4, de même on ne connaît pas de carbure d'hydrogène renfermant une plus grande proportion d'hydrogène que ne comporte la formule générale $C^{2n}H^{2n+2}$, qui comprend tous les carbures de cette série. Cette série renferme tous les carbures complétement saturés, corps qui présentent une indifférence très-grande pour le plus grand nombre des composés de la chimie; ils ne sont facilement attaqués que par le chlore ou le brome en présence du soleil, ou par l'intervention d'une chaleur voisine du rouge naissant, en fournissant des produits de substitution.

Lorsqu'on fait intervenir des actions hydrogénantes intenses sur tous les autres carbures, on fixe sur eux des quantités variables d'hydrogène et on arrive à les transformer en carbures d'hydrogène entièrement saturés de la première série (1).

(1) Berthelot, *Ann. chim. et phys.*, 4e série, t. XX, p. 392.

On peut faire dériver tous les carbures forméniques du premier terme de la série, le formène $C^2H^2.H^2$, en substituant à l'hydrogène H^2 un volume égal de vapeur d'un carbure saturé, le formène par exemple ; on représente ainsi le second carbure, l'hydrure d'éthylène :

$$C^2H^2(C^2H^4) = C^4H^6.$$

Mais la substitution du formène peut porter sur l'une ou l'autre des molécules d'hydrogène H^2 du formène, et l'on comprend que l'on puisse obtenir ainsi des composés différents de même formule et d'autant plus nombreux que le composé sera plus complexe.

On ne connaît pas de carbures isomériques de l'hydrure d'éthylène, et ils ne paraissent pas exister. Mais au contraire il existe plusieurs hydrures d'hexylène (1), et les hydrures des carbures polypropyléniques paraissent être isomériques des composés de même formule qui existent dans les pétroles d'Amérique.

Cependant les radicaux alcooliques, tels que le diméthyle, le diéthyle, l'éthylure d'amyle, semblent être identiques avec l'hydrure d'éthylène, l'hydrure de butylène, l'hydrure d'heptylène, que l'on rencontre dans les pétroles et dans certains carbures d'origine pyrogénée (2).

Les carbures de la seconde série ou carbures éthyléniques possèdent au contraire des affinités chimiques très-sensibles ; ils sont tous capables de fixer directement un équivalent d'hydracide, acide chlorhydrique, acide bromhydrique, acide iodhydrique, en fournissant des composés neutres identiques ou isomériques avec les éthers chlorhydriques, bromhydriques, iodhydriques, des alcools correspondants (3). Ils

(1) Berthelot, *Bulletin Soc. chim.*, t. XI, p. 16. — G. Bouchardat, *Ann. chim. et phys.*, 4e série.

(2) Schorlemmer, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXXIX, p. 243 ; *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. LXVIII, p. 210.

(3) Berthelot, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. LI, p. 81. — Wurtz, *Comptes rendus*, t. LV, p. 370.

s'unissent directement à une molécule d'acide sulfurique en donnant naissance à l'acide éthylsulfurique et à ses homologues (acide isopropylsulfurique, etc.). Enfin ils sont susceptibles de se combiner avec eux-mêmes en fournissant des composés polymères (1) qui jouissent de la propriété de fixer, en particulier, 2 équivalents d'hydrogène, comme le carbure qui leur a donné naissance, en formant des carbures complétement saturés. Ainsi le propylène C^6H^6 fixe H^2 et fournit le composé C^6H^8; le tripropylène $3C^6H^6 = C^{18}H^{18}$ fixe également H^2 en donnant un hydrure de nonylène. On caractérise l'ensemble de ces propriétés en disant que les carbures éthyléniques sont des carbures incomplétement saturés du premier ordre. On peut les représenter par une même formule générale $C^{2n}H^{2n}$ (—), la parenthèse exprimant que ces carbures peuvent fixer 4 volumes de vapeur d'un hydracide ou d'hydrogène pour donner naissance à des composés saturés.

Les isoméries dans la série éthylénique s'expliquent de la même façon que dans la série précédente; elles sont un peu mieux connues. L'éthylène ne présente pas de composé isomérique à l'état libre, bien que certains chimistes admettent l'existence dans un certain nombre de composés, d'un second carbure de même formule, l'éthylidène (2). On connaît en particulier plusieurs isomères du butylène C^8H^8.

La série acétylénique ne renferme encore qu'un petit nombre de carbures d'hydrogène connus : les principaux sont l'acétylène (3) C^4H^2, l'allylène C^6H^4, le crotonylène ou éthylacétylène C^8H^6.

Ces carbures sont capables de se combiner, comme l'éthy-

(1) Sérullas, *Ann. chim. et phys.*, t. XXXIX, p. 153. — Marchand, *Journ. für prakt. Chem.*, t. XIV, p. 1. — Balard, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. XII, p. 294. — Bauer, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. LXIII, p. 461.

(2) Lieben, *Répertoire de chim. pure*, p. 190, 1861.

(3) Berthelot, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. LXVII, p. 52. — E. Caventou, *Bull. Soc. chim.*, p. 169, 1863. — Sawitsch, *Comptes rendus*, t. LII, p. 399.

lène, avec les hydracides et avec l'hydrogène; mais pour fournir des composés saturés, ils absorbent une quantité deux fois plus considérable de ces composés.

L'acétylène forme ainsi avec l'acide iodhydrique une diiodhydrate $C^4H^2(HI)(HI)$ composé très-stable. Il fixe aisément l'hydrogène, et cette réaction semble s'effectuer pour ainsi dire en deux phases. Ainsi, par l'action des solutions alcalines hydrogénantes de sulfate de protoxyde de chrome et de potasse, il se transforme en éthylène dès la température ordinaire :

$$C^4H^2(-)(-) + H^2 = C^4H^2(H^2)(-),$$

tandis qu'il faut employer l'acide iodhydrique en solution concentrée et à la température de 270 degrés pour le transformer directement en hydrure d'éthylène (1).

Les carbures de cette série se polymérisent facilement en donnant lieu à de nouveaux carbures des séries suivantes.

Les carbures de la série benzénique forment un groupe très-distinct des précédents, et très-naturel. Ces composés, qui, d'après leur composition, devraient fonctionner comme des carbures incomplets du quatrième ordre, présentent au contraire dans la plupart des réactions les propriétés des carbures saturés. Cependant on peut faire reparaître la propriété de composé incomplet en faisant intervenir des actions énergiques. La benzine $C^{12}H^6$ fournit par l'action de l'acide iodhydrique un hydrure d'hexylène $C^{12}H^{14}$; par l'action du chlore en présence des rayons solaires, un hexachlorure $C^{12}H^6Cl^6$, etc.

Les carbures benzéniques ne réagissent pas, au contraire, sur les hydracides pour donner des composés analogues aux éthers chlorhydriques.

Ces propriétés anormales s'expliquent par le fait même de la formation de la benzine, carbure dont ils dérivent tous;

(1) Berthelot, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. LXVII, p. 52.

en effet la benzine n'est autre chose qu'un polymère de l'acétylène, le triacétylène $(C^4H^2)^3$: elle se forme par l'action de la chaleur seule sur ce composé.

L'acétylène, étant un composé incomplet du deuxième ordre, tend à fixer les composés les plus divers pour se saturer. On conçoit qu'il puisse fixer une et même deux molécules d'acétylène $C^4H^2(C^4H^2)(C^4H^2)$; et le composé ainsi formé sera saturé en quelque sorte. Cependant chaque molécule d'acétylène, que nous avons figurée renfermée par une parenthèse, est elle-même une molécule incomplète du second ordre, de sorte que la benzine formée sera en réalité un composé incomplet du quatrième ordre; mais de même que dans l'acétylène nous avons vu que la seconde affinité est plus difficile à manifester que la première, de même dans la benzine les quatre affinités libres seront en quelque sorte latentes et difficiles à mettre en évidence.

Cette propriété de former des composés incomplets, mais jouissant des principaux caractères des carbures saturés, se retrouve continuellement dans les séries suivantes.

Les carbures qui en font partie présenteront donc tantôt les caractères de composés saturés, tantôt celui de carbures présentant un nombre variable d'affinités faciles à satisfaire. On devra donc en faire des groupes séparés dans la même série.

La série des carbures $C^{2n}H^{2n-2}$ renferme le camphène $C^{20}H^{16}$, qui a les caractères d'un carbure incomplet du premier ordre formant un monochlorhydrate; de même le térébène $C^{20}H^{16}$ est un carbure incomplétement saturé du second ordre formant un dichlorhydrate, un dihydrate; mais ces deux carbures peuvent, par des actions énergiques, fixer $3H^2$ et se transformer en carbures complétement saturés.

Un grand nombre de chimistes ont cherché à expliquer ces réactions communes et différentes des carbures d'hydrogène, en s'appuyant seulement sur ce fait que le carbone C^2 se com-

bine avec quatre atomes d'hydrogène ou de tout autre composé monoatomique, pour former un composé saturé, et en admettant que les atomicités du carbone dans les composés complexes peuvent être en partie saturés par les atomicités d'une autre molécule de carbone (1).

Voici comment ils représentent les divers carbures d'hydrogène. Pour les carbures saturés normaux, les atomes de carbone sont supposés rangés sur une ligne, chaque atome de carbone intermédiaire ayant deux de ses atomicités saturées chacune par chacun des atomes de carbone qui sont contigus. La formule du formène étant représentée par le symbole :

$$\begin{matrix} & H & \\ H & C^2 & H \\ & H & \end{matrix}$$

la formule de l'hydrure d'hexylène normal sera représentée par la formule :

$$\begin{matrix} & H & H & H & H & \\ H^3C^2 - & C^2 - & C^2 - & C^2 - & C^2 - & C^2H^3 \\ & H & H & H & H & \end{matrix}$$

Les isoméries peuvent être exprimées dans cette notation en remplaçant un atome isolé d'hydrogène par un atome d'un résidu monoatomique d'un autre carbure, ou radical monoatomique, et formant alors une chaîne latérale.

Les carbures des deux séries suivantes se représentent de la même façon; deux ou quatre affinités du carbone n'étant pas satisfaites et restant libres, la formule de l'éthylène devient

$$\begin{matrix} H^2C^2 - & C^2H^2 \\ | & | \end{matrix}$$

Ces formules constituent ce que l'on est convenu d'appeler des chaînes ouvertes.

(1) Kekulé, *Traité de chimie organique* (édit. allemande); *Bull. Soc. chim.*, t. III, p. 98; *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXXXVII, p, 129. — Wurtz (atomicité des radicaux alcooliques), *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. XLIV, p. 275.

On a également essayé d'indiquer par des formules les principales réactions de la benzine et de ses homologues, carbures incomplétement saturés, en les faisant dériver de la benzine et non de l'acétylène, qui est le générateur de la benzine et par suite de tous ses composés.

On admet alors que chaque atome de carbone C^2 a, d'un côté, une de ses atomicités satisfaite par l'atome de carbone correspondant; et, de l'autre côté, deux de ses atomicités satisfaites de la même façon par un troisième atome de carbone. On forme ainsi une figure hexagonale symétrique, d'après laquelle il ne reste que six atomicités libres, une par chaque atome de carbone, et qui sont satisfaites dans la benzine par six atomes d'hydrogène, pouvant être remplacés par des résidus monoatomiques ou radicaux monoatomiques dans les homologues de la benzine.

```
        H    H
        |    |
        C²—C²
       //    \\
  H —C²        C²— H
       \      /
        C²═C²
        H    H
```

Cette formule exprime en effet les principales réactions de ces carbures et leurs isoméries les plus saillantes, lorsqu'ils fonctionnent en tant que carbures saturés; mais elle ne rend pas compte de certains phénomènes d'addition telles que la fixation directe du chlore ou celle de l'hydrogène; pour représenter ces réactions on se sert d'une seconde formule figurative formant chaîne ouverte. On a également proposé des formules analogues, dérivant pour la plupart de la formule de la benzine, pour représenter les principaux carbures des séries suivantes. Ces formules ne sont en fait que l'expression d'hypothèses qui ne sont pas toujours justifiées; elles sont exposées aux mêmes objections capitales que nous venons d'exposer trop brièvement.

Nous avons déjà indiqué les principaux procédés employés pour obtenir les carbures d'hydrogène, et qui consistent soit à réaliser l'union directe du carbone pur et de l'hydrogène à l'aide de l'influence électrique, soit à faire agir l'acide carbonique ou l'oxyde de carbone à une haute température sur le potassium ou les métaux alcalins, soit en déshydratant un grand nombre de substances naturelles par l'action de la chaleur et d'agents chimiques.

On forme également un grand nombre de ces composés en faisant agir le zinc, un métal alcalin, ou le zinc éthyle sur les éthers iodhydriques (1). En faisant agir le sodium sur un mélange de deux éthers iodhydriques ou bromhydriques différents, ou bien sur un mélange équivalent d'un de ces éthers et d'un carbure d'hydrogène monobromé (2), on obtient des carbures d'hydrogène mixtes qui peuvent être isomériques avec les précédents. Ce procédé a été utilisé en particulier pour obtenir la synthèse des principaux carbures de la série benzénique.

Par l'action du sodium sur les chlorures ou bromures d'addition, on régénère en général le carbure d'hydrogène.

On obtient aussi certains carbures d'hydrogène par l'électrolyse de solution de sels d'acides à fonction simple monobasiques ou bibasiques.

Les agents réducteurs énergiques transforment les composés organiques les plus divers en carbures d'hydrogène: ainsi la poudre de zinc transforme l'alyzarine en anthracène, etc.

Mais le composé dont l'action est à la fois la plus générale

(1) Frankland, *Annalen der Chem. und Pharm.*, 2e série, t. IX, p. 329; *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. XXXIX, p. 224, et t. XLV, p. 114.

(2) Wurtz, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. XLIX, p. 275. — Fittig et Tollens, *Bull. Soc. chim.*, t. III, p. 132. — Fittig et Ernst, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIX, p. 84.

(3) Frankland, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. LXXI, p. 171. — Kolb, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. LXIX, p. 279. — Wurtz, *loc. cit.*

et la plus complète, est l'acide iodhydrique employé en grand excès et à une température voisine de la température à laquelle il se décompose. Tous les composés organiques se transforment ainsi en les carbures saturés dont ils dérivent. De plus, si l'on fait agir ce composé sur les carbures d'hydrogène non saturés, en modifiant les conditions du phénomène, soit en faisant varier les proportions du réactif, soit en abaissant la température, on peut obtenir une série de divers hydrures successifs : tels sont par exemple le monohydrure, la naphtaline, le dihydrure, et enfin l'hydrure d'éthalène, terme ultime de l'hydrogénation (1).

L'action de la chaleur, soit seule, soit aidée par des agents chimiques, transforme un grand nombre de substances organiques en produits complexes parmi lesquels les carbures d'hydrogène les plus divers.

L'acétate de potasse chauffé avec de la chaux sodée se transforme en formène

$$C^4H^4O^4 = C^2O^4 + C^2H^4.$$

Le formiate de baryte donne à la distillation divers carbures parmi lesquels le formène, l'éthylène et le propylène (2).

Le sulfure de carbone, chauffé en présence du cuivre ou du fer et de l'hydrogène sulfuré, produit divers carbures d'hydrogène.

L'action de la chaleur rouge modifie énergiquement les carbures d'hydrogène, soit isolés, soit mélangés ou bien en présence d'hydrogène (3).

Lescarbu res non saturés tendent tout d'abord à se condenser et engendrent des carbures polymères, et plus géné-

(1) Berthelot, *Ann. chim. et phys.*, 4e série, t. XX, p. 392 et suiv.

(2) Berthelot, *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. I, p. 12 et suiv.

(3) Berthelot, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. LXVII, p. 52 ; 4e série, t. IX, p. 431 à 483 ; t. XII, p. 5 à 96, et p. 122 à 243 ; 4e série, t. XVI, p. 143 à 187 ; *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 479. — Prunier, *Bull. Soc. Chim.* t. XIX, p. 147.

ralement des carbures nouveaux, formés par la réunion de plusieurs molécules du carbure primitif.

Telle est la transformation de l'acétylène en benzine $C^{12}H^{6}$ et en styrolène $C^{16}H^{8}$.

Les condensations ainsi produites sont réciproques avec la décomposition des carbures complexes en carbures plus simples (reproduction de l'acétylène avec le styrolène et avec la benzine), (reproduction de l'éthylène avec l'amylène).

Dans les mêmes conditions les carbures se combinent directement avec l'hydrogène : telle est la formation de l'hydrure d'éthylène par l'union de l'éthylène avec l'hydrogène; la réaction inverse s'établit également, les carbures se séparant en hydrogène et carbures moins hydrogénés. Transformation des hydrures en butylène et en crotonylène.

Enfin les carbures d'hydrogène s'unissent directement les uns avec les autres : union de l'éthylène avec l'acétylène, de la benzine avec l'acétylène; ils se dédoublent également en partie sous la même influence.

Ces mécanismes se réunissent souvent deux à deux pour produire des effets plus compliqués.

La décomposition immédiate d'un carbure d'hydrogène ne répond pas à sa résolution en éléments, mais à sa transformation en polymères ou en carbures plus condensés avec perte d'hydrogène. Cette transformation ne s'effectue point d'ailleurs à une température absolument fixe, mais elle s'opère entre un vaste intervalle de température compris entre le rouge sombre et le rouge blanc.

Durant cet intervalle, le carbure est décomposé en proportion d'autant plus forte et avec une vitesse d'autant plus grande que la température est plus élevée.

Entre chaque genre de réaction et la réaction réciproque il s'établit souvent une sorte d'équilibre mobile, variable avec la température et les corps qui se trouvent en présence. Enfin ces réactions ne sont pas instantanées. Le rôle du temps est

capital, car il explique comment certains corps peuvent subsister momentanément, voire même prendre naissance à une température qui serait capable de les détruire complétement si son influence se prolongeait.

Telles sont les conditions qui président à la formation des carbures pyrogénés. On voit comment on peut engendrer de cette façon une variété de produits pour ainsi dire illimitée par l'application méthodique de quelques lois très-simples et très-générales.

Après avoir terminé ce rapide exposé des principes qui règlent la formation des carbures d'hydrogène, nous allons passer en revue les principaux composés de carbone et de chlore, qui donnent lieu d'ailleurs aux mêmes considérations générales.

II. — Combinaison du carbone avec le chlore et le brome.

Le carbone ne s'unit directement ni au chlore, ni au brome; de pareils composés ne peuvent être préparés que par l'action du chlore ou du brome sur divers composés organiques. Il semble qu'à chaque carbure d'hydrogène doit correspondre un chlorure résultant de la substitution du chlore à l'hydrogène ; il n'en est cependant pas ainsi. Quand on cherche à atteindre le dernier terme de la chloruration de carbures complexes, tels que le toluène, il arrive un instant où les éléments du carbure se séparent en éléments plus simples, et l'on n'obtient que de la benzine perchlorée et du formène tétrachloré.

Le nombre de ces composés bien définis actuellement est des plus restreints ; ce sont : le formène perchloré C^2Cl^4, l'éthylène perchloré C^4Cl^4, l'hydrure d'éthylène perchloré ou sesquichlorure de carbone C^4Cl^6, la benzine perchlorée ou chlorure de Julin $C^{12}Cl^6$, et la naphtaline perchlorée $C^{20}Cl^8$.

On a produit divers autres chlorures de carbone saturés de chlore en faisant agir ce composé sur les hydrures saturés sous l'action des rayons solaires. On ne connaît que l'éthylène tétrabromé.

La même classification qui a servi pour les carbures d'hydrogène convient aux chlorures.

Ces composés se transforment les uns dans les autres par l'action de la chaleur rouge, comme cela a lieu pour les carbures pyrogénés. Cependant le chlorure de Julin ou benzine perchlorée possède une stabilité considérable et une résistance aux agents plus grande que la benzine. Il paraît exister, à la température rouge, un équilibre entre le tétrachlorure C^2Cl^4, le sesquichlorure C^4Cl^6, et l'éthylène perchloré C^4Cl^4 ; mais si l'on prolonge trop l'action de la chaleur, tous ces composés finissent par se transformer plus ou moins complétement en benzine perchlorée, et les parois des tubes se recouvrent d'un charbon métallique renfermant du graphite. Lorsqu'on fait passer simultanément dans un tube rouge un mélange d'hydrogène et de vapeurs de tétrachlorure de carbone, il se régénère divers carbures d'hydrogène parmi lesquels du formène, de l'éthylène et de la naphtaline (1). Sous l'action d'agents hydrogénants divers, les chlorures de carbone finissent par se transformer en carbures d'hydrogène.

L'action des réactifs est encore peu connue et ne peut être généralisée ; ainsi la potasse aqueuse ou alcoolique transforme le dichlorure et le sesquichlorure en chlorures, oxalate et hydrogène ou éthylène; le tétrachlorure, suivant les conditions de la réaction, se change en carbonate et chlorures avec formation de certaines quantités d'éthylène (2). La

(1) Berthelot, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. LIII, p. 154 ; *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. 1, p. 48 ; *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. LI, p. 48.

(2) Geuther, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CX, p. 247 ; t. CXI, p. 174. — Berthelot, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. LIV, p. 87 ; t. LVIII, p. 118.

benzine perchlorée n'est pas attaquée. Ces diverses réactions rapprochent de nouveau les chlorures de carbone des hydrocarbures et des composés correspondants de la chimie organique.



FIN.

PARIS. — IMPRIMERIE DE E. MARTINET, RUE MIGNON, 2

